

29716

**INSTYTUT TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH**



PRACA DOKTORSKA

ANNA WAJLER

**OKREŚLENIE WARUNKÓW WSPÓŁSTRĄCANIA
I MECHANIZMÓW SYNTEZY SPINELU
GLINOWO-MAGNEZOWEGO W CELU UZYSKANIA
PRZEZROCYSTEJ CERAMIKI**

Promotor pracy: doc. dr hab. inż. Henryk Tomaszewski

Warszawa, 2009

<http://rcin.org.pl>

*Składam serdeczne podziękowania Panu
doc. dr. hab. Henrykowi Tomaszewskiemu
za życzliwość, opiekę naukową, czas poświęcony na
dyskusje oraz cenne wskazówki udzielane mi
podczas badań, interpretacji wyników
i przygotowania tej pracy.*

*Pracownikom Zakładu Ceramiki i Złoczy,
a w szczególności Pani Helenie Węglarz,
dziękuję za okazaną pomoc i stworzenie
przyjacielskiej atmosfery w Zespole.*

*Dziękuję również wszystkim osobom, których
pomoc i przychylne nastawienie towarzyszyły mi
w trakcie powstawania tej pracy.*

WSTĘP

W ostatnich latach obserwuje się wyraźny wzrost zainteresowania wytwarzaniem materiałów ceramicznych o gęstości bliskiej teoretycznej i przeświecalności zbliżonej do mierzonej dla tworzyw monokrystalicznych. Gwałtowny rozwój tej dziedziny badań widoczny jest zarówno w rosnącej liczbie publikacji dotyczących otrzymywania przeświecalnych ceramik, sposobów określania ich transmisji oraz zastosowań [1-59], jak również w licznych poświęconych im opracowaniach patentowych [2,30-33,36,37]. Najczęściej pojawiają się wzmianki o otrzymywaniu przezroczystych ceramik na bazie: granatu itrowo-glinowego ($Y_3Al_5O_{12}$, YAG) [21-31], materiałów perowskitowych [32-37], tlenku itru (Y_2O_3) [38-45] i innych tlenków metali ziem rzadkich [46,47], tlenku cyrkonu (ZrO_2) [50-55] i tlenku glinu [13,56]. Dużym zainteresowaniem cieszy się również zagadnienie otrzymywania przeświecalnego spinelu glinowo-magnezowego ($MgAl_2O_4$) [1,56-59], któremu poświęcona jest niniejsza praca.

Spinel glinowo-magnezowy charakteryzuje się szeregiem korzystnych właściwości, takich jak wysoka temperatura topnienia ($2135^\circ C$), wysoka wytrzymałość, odporność chemiczna, stosunkowo niska gęstość ($3,58 \text{ g/cm}^3$), szeroki przedział długości fali, przy której spinel posiada wysoką transmisję oraz niską stratność elektryczną [61-65]. Tradycyjnie, spinel magnezowo-glinowy jest stosowany w przemyśle chemicznym, metalurgicznym, elektrotechnicznym i radiotechnicznym [1]. Jednak wytworzenie polikrystalicznego, przezroczystego tworzywa spinelowego otwiera szereg nowych zastosowań, takich jak okienka na podczerwień, osłony detektorów w pociskach zdalnie sterowanych, elementy opancerzenia wojskowych samolotów lub pojazdów lądowych, soczewki oraz materiały stosowane w technikach laserowych [1].

Pomimo szeregu prac poświęconych wytwarzaniu proszków $MgAl_2O_4$ a także badaniu mechanizmów zagęszczania i ewolucji mikrostrukturalnej podczas jego spiekania wiele zagadnień związanych z tą tematyką nadal pozostaje niewyjaśnionych i wartych głębszego zbadania. Przede wszystkim w większości publikowane prace są dość wyrywkowe i dotyczą tylko jednego z etapów wytwarzania. Największa liczba publikacji opisuje wyłącznie etap preparatyki proszków bez podawania danych dotyczących ich spiekalności. Drugą dużą grupę stanowią opracowania dotyczące spiekania materiałów przeświecalnych/przezroczystych w zakresie podczerwieni i/lub światła widzialnego bazujące na wykorzystaniu handlowo dostępnych proszków. Prace te opierają się głównie na kosztownych metodach spiekania, takich jak prasowanie izostatyczne pod ciśnieniem (*hot isostatic pressing*, HIP) oraz, szczególnie w ostatnich latach, spiekanie przy wzbudzeniu plazmowym (*spark plasma sintering*, SPS) [1].

Z tego względu w niniejszej pracy postanowiono skoncentrować się na dwóch technologicznie prostych i możliwych do wykorzystania w warunkach przemysłowych technikach spiekania, tj. spiekaniu swobodnym oraz prasowaniu na gorąco (*hot pressing*, HP).

Osiągnięcie całkowitej przezroczystości polikrystalicznego spinelu glinowo-magnezowego na drodze spiekania swobodnego jest bardzo trudne i dotychczas nie udało się żadnej grupie badawczej na świecie. Przegląd literatury wskazuje na fakt, iż zaledwie kilka uzyskanych do tej pory proszków $MgAl_2O_4$ zostało swobodnie spieczonych do przeświecalności [57,59]. Należy jednak podkreślić, że metoda ta wydaje się być niezastąpioną do wytworzenia przezroczystego $MgAl_2O_4$ z myślą o zastosowaniach wymagających bardzo wysokiej czystości np. zastosowań laserowych (spinel glinowo-magnezowy domieszkowany kobaltem jest jednym z najlepszych absorberów nieliniowych [68]). Dlatego też spiekaniu swobodnemu, a w szczególności preparatyce proszków, których właściwości pozwalają na uzyskanie tą metodą całkowicie gęstych spieków, poświęcona jest w głównej mierze ta praca.

Według danych literaturowych najlepszą spiekalnością spośród wytworzonych dotychczas proszków spinelu glinowo-magnezowego charakteryzują się proszki wytworzone metodą pirolizy płomieniowej [59] oraz metodą współstrącania kwaśnym węglanem amonu (AHC) [57]. Druga z metod tj. współstrącanie AHC, wydaje się być bardziej interesująca, ze względu na mniejszy koszt wytwarzania, stosunkowo mniej skomplikowaną i łatwą do przeniesienia do skali większej niż laboratoryjna procedura. Opublikowana w 2000 roku praca Li i współpracowników [57] udowodniła, że możliwe jest wytworzenie z proszku otrzymanego tą metodą na drodze spiekania swobodnego przeświecalnej ceramiki $MgAl_2O_4$. Jednak nikomu nie udało się powtórzyć ich eksperymentu a uzyskiwane w podobny sposób proszki miały zdecydowanie gorszą spiekalność [101]. Również prace tego samego zespołu [97,98] pokazały, że stosując podobną do zaproponowanej w [57] procedurę współstrącania można otrzymać prekursorzy o innej morfologii i znacznie gorszej spiekalności. Różnice te jednak nie zostały zinterpretowane w ich pracach a pytanie o to czy lepsza spiekalność proszków opisanych w pracy [57] wynika z bardziej korzystnego pokroju ziaren prekursora pozostało otwarte. Ponieważ nie było dotychczas w literaturze informacji na temat wpływu parametrów procesu współstrącania na skład fazowy i morfologię prekursorów proszków spinelu glinowo-magnezowego a także spiekalności proszków uzyskanych po ich prażeniu postanowiono w niniejszej pracy uzupełnić tę lukę.

Badaniom poddano wpływ rodzaju czynnika stracającego (kwaśny węglan amonu, zasada amonowa, octan amonu), soli z których wytrącany jest prekursor (chlorki, siarczany i azotany) oraz temperatury procesu strącania ($10^{\circ}C-70^{\circ}C$) na właściwości otrzymanych prekursorów i proszków $MgAl_2O_4$. Szczególną uwagę poświęcono również zagadnieniu tworzenia się prekursora spinelu glinowo-magnezowego w trakcie współstrącania kwaśnym węglanem amonu i jego przemianie termicznej w proszek $MgAl_2O_4$. Obserwacje dokonane

podczas wymienionych badań pozwoliły na zaproponowanie modyfikacji procesu wytwarzania proszków spinelowych kwaśnym węglanem amonu. Proszki uzyskane tą metodą spieczono swobodnie w temperaturze 1750°C do gęstości względnej powyżej 99,9%, a uzyskana ceramika jest przeświecalna. Wysokie gęstości ceramik wykonanych z proszków wytworzonych zaproponowaną w pracy metodą są bardzo obiecujące, szczególnie że proszki te nie były poddawane żadnej obróbce (mielenie, dezintegracja ultradźwiękowa) a próbki do spiekania prasowano, co nie jest najkorzystniejszą metodą formowania w przypadku proszków nanometrycznych. Jednak uzyskanie na drodze spiekania swobodnego ceramik całkowicie przezroczystych wymaga dalszych prac optymalizacyjnych, zarówno w zakresie preparatyki proszków jak i ich formowania.

Drugą z badanych w tej pracy technik spiekania ceramik $MgAl_2O_4$ jest prasowanie na gorąco (HP). Metoda ta uznawana jest obecnie za najpopularniejszą metodę spiekania przezroczystych, polikrystalicznych tworzyw spinelowych [1]. W literaturze można odnaleźć liczne przykłady spiekania ceramik $MgAl_2O_4$ metodą HP, zarówno bez dodatków ułatwiających spiekanie [110-113], jak i z dodatkami [1, 114-119]. Niestety, w wielu aspektach prace te zaprzeczają sobie a różni badacze proponują zasadniczo odmienne warunki spiekania. Dlatego za celowe i warte zbadania uznano określenie wpływu ilości domieszki i przebiegu procesu spiekania metodą HP na gęstość i transmisję uzyskanych tworzyw $MgAl_2O_4$. Optymalizacja procesu spiekania pod ciśnieniem z dodatkiem fluorku litu pozwoliła na otrzymanie w stosunkowo prosty sposób polikrystalicznego $MgAl_2O_4$ o całkowitej transmisji przekraczającej 70% zarówno w zakresie podczerwieni jak i w świetle widzialnym.

1. Ceramiczne materiały przeświecalne i przezroczyste

1.1. Wprowadzenie

W zastosowaniach, gdzie podstawową i niezbędną właściwością jest przezroczystość tradycyjnie wykorzystuje się niekryształiczne materiały, takie jak szkła nieorganiczne i polimery. Zaletą materiałów szklanych jest bowiem ogromna dowolność rozmiaru i kształtu wykonywanych wyrobów, a także stosunkowo niski koszt wytwarzania. Ograniczeniem materiałów szklanych dla niektórych zastosowań optycznych, obok stosunkowo słabych właściwości termomechanicznych, jest zawężenie zakresu stosowanych składów ze względu na możliwość niekontrolowanej krystalizacji podczas chłodzenia stopu [2]. W chwili obecnej, obok wspomnianych szkieł i tworzyw polimerowych, można wyróżnić następujące grupy materiałów przezroczystych: monokryształy, tworzywa szklano-kryształiczne (dewitryfikaty), kompozyty o osnowie szklanej oraz ceramiki przezroczyste [2].

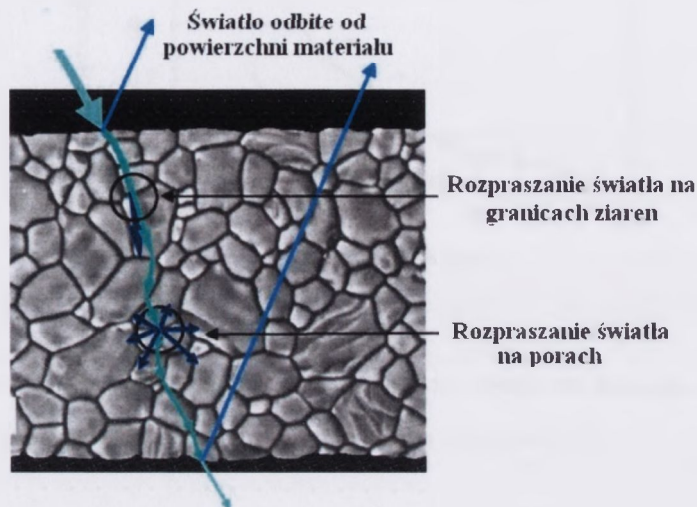
Ostatnie z wymienionych tworzyw są szczególnie interesujące, ze względu na wysoką odporność chemiczną i termiczną oraz dobre właściwości mechaniczne. W stosunku do swoich monokryształicznych odpowiedników (o tym samym składzie chemicznym), tworzywa polikryształiczne charakteryzują się nie tylko krótszym czasem wytwarzania i większą dowolnością rozmiarów i kształtów, lecz również szerszym zakresem ilości wprowadzanych domieszek oraz często lepszymi właściwościami mechanicznymi [1,3].

1.2. Czynniki zmniejszające wartości transmisji fali świetlnej w materiałach polikryształicznych

W przypadku materiałów wytwarzanych pod kątem zastosowania jako tworzywa przezroczyste, istotne jest aby w jak największym stopniu ograniczyć absorpcję i rozpraszanie wiązki świetlnej. Na przezroczystość danego materiału ma wpływ zarówno jego struktura (kryształiczna i elektronowa), jak i mikrostruktura [4]. Wśród strukturalnych czynników zmniejszających przeświecalność materiałów można wymienić m.in. fotowzbudzenie (przeskok elektronu z pasma walencyjnego do pasma o większej energii pod wpływem energii fononu) lub absorpcję światła związaną z istnieniem defektów punktowych w sieci kryształicznej [5]. Za przykład tego rodzaju zjawiska może służyć często obserwowane lekko ciemniejsze zabarwienie materiałów tlenkowych spiekanych w atmosferach redukujących spowodowane istnieniem wakancji tlenowych.

Podczas gdy trudno jest wpłynąć na strukturę danego materiału, możliwe są zmiany w zakresie mikrostruktury tworzywa polikryształicznego. Rozpraszanie światła w materiale

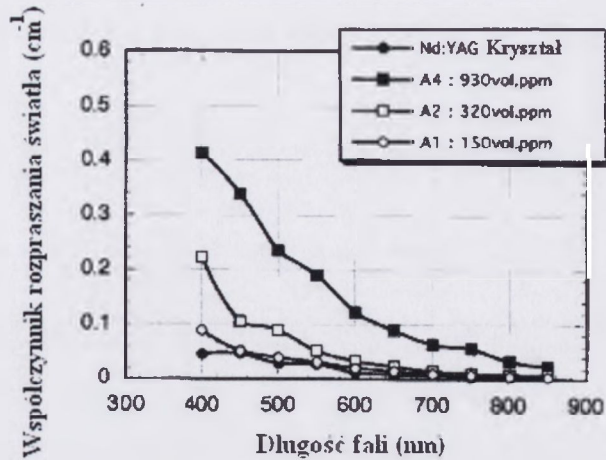
polikrystalicznym może zachodzić na porach, wtrąceniach innych faz (o różnych współczynnikach załamania światła) czy też silnie zdefektowanych granicach ziarnowych. Oprócz strat związanych z niehomogenicznością tworzywa, występują straty związane z odbiciem wiązki świetlnej na obu powierzchniach materiału (rys. 1.1).



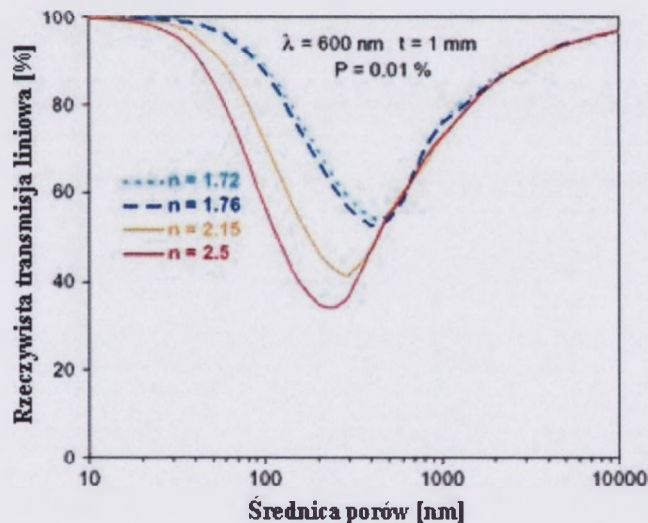
Rys. 1.1. Schematyczne przedstawienie zjawisk zachodzących podczas przechodzenia światła przez przeświecalne tworzywo polikrystaliczne (wg [5])

Teoretycznie, najkorzystniej jest otrzymać materiał jednofazowy, jednorodny, o małym rozmiarze ziarna i całkowicie nieporowaty. Niestety, sytuacja w której nie występują żadne wady mikrostrukturalne jest bardzo wyidealizowana i daleka od układów rzeczywistych. Dla tradycyjnych zastosowań gęstość względna tworzyw ceramicznych sięgająca 99% gęstości teoretycznej jest w większości przypadków wystarczająca. Jednak, gdy rozważane są zastosowania optyczne tworzyw ceramicznych nawet ułamek procenta porowatości powodują bardzo znaczne obniżenie wartości transmisji. Za przykład posłużyć może praca opublikowana przez Ikesue i Yoshida [6] dotycząca ceramiki Nd:YAG, dla której zmierzono zmiany współczynnika rozpraszania światła w funkcji udziału porów. Autorzy zaobserwowali, że silniejsza zależność występuje dla krótszych długości fali świetlnej (rys. 1.2). Dla długości 400 nm zwiększenie objętościowego udziału porów ze 150 ppm do 930 ppm blisko dziesięciokrotnie podwyższyło współczynnik rozpraszania światła.

Krell wraz ze współpracownikami [5] przedstawił wyniki obliczeń zależności rzeczywistej transmisji liniowej dla długości fali 600 nm w funkcji rozmiaru porów dla materiałów o różnych wartościach współczynnika załamania światła i założonej porowatości 100 ppm (0,01%). Z ich badań wynika, że jedynie bardzo małe pory, o wielkościach rzędu 10 nm, praktycznie nie wpływają na transmisję (rys. 1.3). Ponadto zauważalna jest bardzo silna zależność strat absorpcyjnych od wielkości współczynnika załamania światła.



Rys. 1.2. Zależność wartości współczynnika rozpraszania światła od długości fali świetlnej dla polikrystalicznego Nd:YAG o zróżnicowanym udziale porowatości [6]



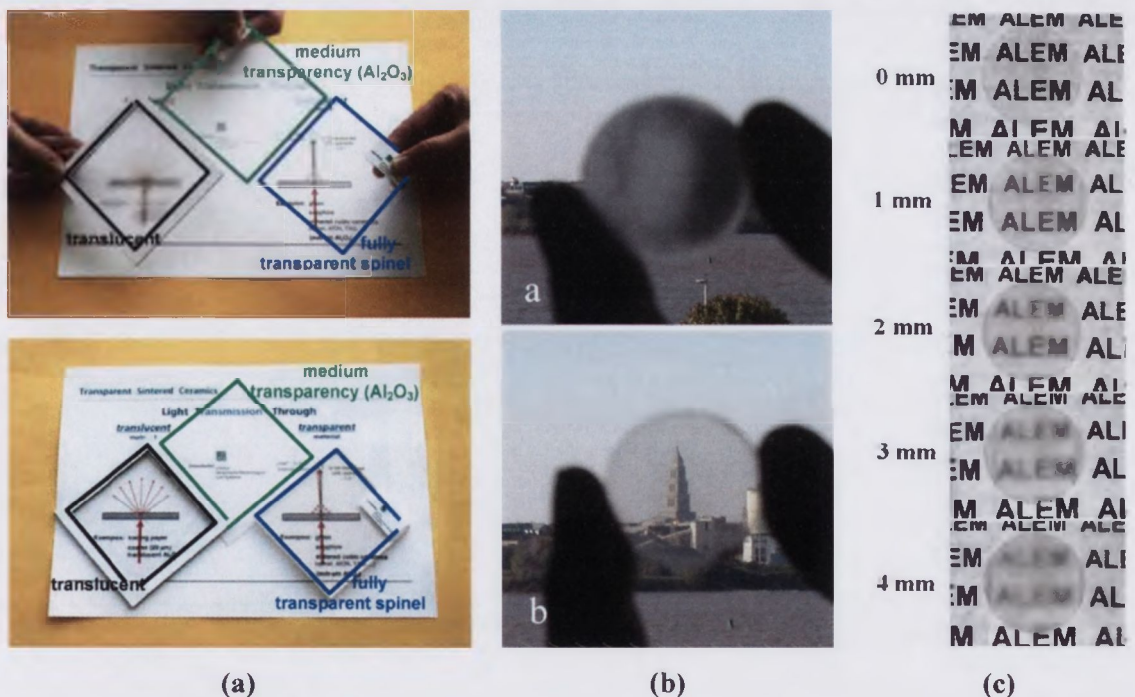
Rys. 1.3. Zależność wartości transmisji liniowej materiałów polikrystalicznych w funkcji średnicy porów oraz współczynnika załamania światła [5]

Oprócz wymienionych powyżej strat związanych z wadami mikrostrukturalnymi, w materiałach o strukturze innej niż regularna (np. heksagonalny tlenek glinu) pojawia się dodatkowy mechanizm rozpraszania światła związany z dwójłomnością. Jak wykazano [5] w przypadku bardzo krótkich długości fal mechanizm ten (tzw. *inherent birefringence*) wykazują również materiały o strukturze regularnej.

1.3. Metody pomiaru transmisji w materiałach ceramicznych

Dość często, zarówno w przypadku języka polskiego, jak i w literaturze anglojęzycznej, występują nieporozumienia w związku z terminami „przezroczystość” i „przeświecalność”. Problem ten był niedawno podniesiony przez zespół Krella [7] a wcześniej dyskutowany również przez Aptetza i van Bruggena [8]. Jednak, do chwili obecnej, nie ma w literaturze jednej, powszechnie stosowanej metody oceny stopnia przeświecalności czy też przezroczystości tworzyw polikrystalicznych.

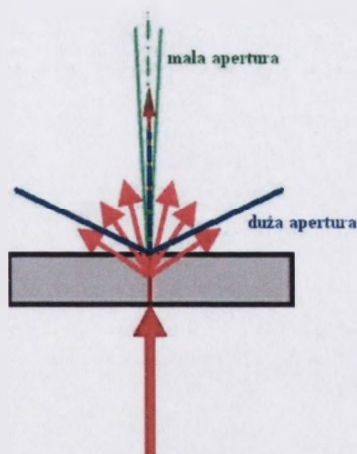
Najprostszą i najczęściej stosowaną w literaturze, lecz jednocześnie najmniej dokładną metodą jest fotografowanie przeświecalnych próbek leżących na podłożu o wyraźnym wzorze (napisie, linii, itp.). Niestety, jak wykazuje praktyka, metoda ta nie dostarcza zbyt wiele informacji na temat tworzywa, gdyż ceramiki o znacząco różnych wartościach transmisji na tak wykonanych zdjęciach pozornie wyglądają identycznie (rys. 1.4a). Lepszym sposobem przedstawienia stopnia przeświecalności wydaje się być wykonanie serii zdjęć obrazu widzianego przez ceramikę przy zmiennej odległości między próbką a obserwowanym obiektem (rys. 1.4b i c). W tym przypadku, im lepsza jest jakość materiału, tym mniejsza zmienność ostrości widzianego obrazu w funkcji odległości.



Rys. 1.4. Porównanie różnych sposobów przedstawienia stopnia przeświecalności tworzyw: a) próbki leżące na podłożu wyglądają identycznie, podczas gdy po uniesieniu nad tekstem widoczne są znaczne różnice pomiędzy nimi [7], b) obraz oddalonego budynku widziany przez próbki spinelowe o znacząco odmiennych wartościach transmisji [9], c) zmiana ostrości widzenia obrazu widzianego przez przeświecalną próbkę w funkcji odległości od podłoża [10]

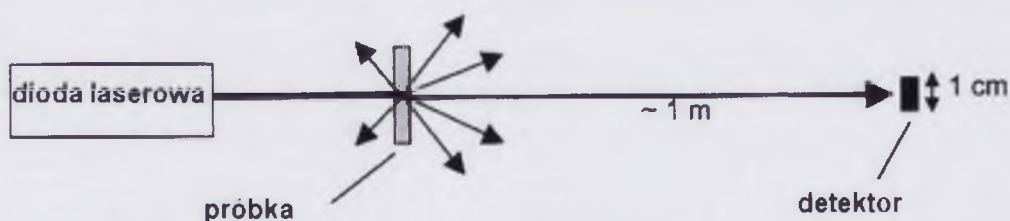
Na rys. 1.4a przedstawione są dwa przykłady przedstawienia przeświecalnych/przezroczystych materiałów ceramicznych. W pierwszym próbki podniesione są o 1 cm nad podłożem z wyraźnym rysunkiem i tekstem (górne zdjęcie), w drugim natomiast kształtki leżą bezpośrednio na nim (zdjęcie dolne). Łatwo zauważyć, że gdy wszystkie próbki leżą na podłożu, wydają się być prawie identyczne pod względem stopnia przeświecalności. Jednak, po uniesieniu nad tekstem, bez trudu można już wskazać najbardziej przezroczysty materiał. Drugi z przykładów (rys 1.4b) pokazuje dwie próbki spinelu glinowo-magnezowego o odmiennych wartościach transmisji, które leżąc na kartce z tekstem wyglądałyby bardzo podobnie. Jednak gdy obserwowany jest przez nie odległy o ok. 3 km budynek nie można mieć wątpliwości, która z nich posiada większą transmisję liniową. Ostatni, zaprezentowany na rys. 1.4c przykład pokazuje, jak bardzo różni się ostrość obrazu widzianego przez tę samą modelową próbkę szklaną (o celowo uszkodzonej powierzchni), gdy odległość pomiędzy nią a obserwowanym tekstem zwiększa się od 1 mm do 4 mm. Niestety, również ta metoda nie pozwala na porównanie tworzyw wykonanych przez różne zespoły badawcze, gdyż przedstawiona informacja ma jedynie charakter jakościowy.

Najbardziej rozpowszechnionym sposobem ilościowego pomiaru stopnia przeświecalności jest pomiar transmisji. Pomiar ten jednak może być wykonywany w sposób, różniący się ustawieniem układu optycznego. W literaturze anglojęzycznej spotyka się określenia: „*total transmission*” (transmisja całkowita), „*in-line transmission*” (transmisja liniowa) oraz „*real in-line transmission*” (rzeczywista transmisja liniowa) [7]. W przypadku pierwszego z wymienionych sposobów pomiaru („*total transmission*”) zbyt wysoka apertura spektrofotometru (rzędu $3-5^\circ$) powoduje błąd, związany ze zbieraniem przez detektor całości wiązki świetlnej przechodzącej przez próbkę. Co istotne, analizowana jest również ta jej część, która uległa rozproszeniu na boki. Tak więc mierzona wartość może być zawyżona w stosunku do rzeczywistej transmisji liniowej, a próbki o różnej przeświecalności mogą pozornie posiadać bardzo podobne wyniki transmisji. Pomiar liniowy („*in-line*”) ogranicza ten błąd, gdyż detektor analizuje jedynie wąską wiązkę świetlną (wartość apertury ogranicza się do minimum), przechodzącą przez materiał w kierunku prostopadłym do powierzchni próbki. Na rys. 1.5. przedstawiono schematycznie, jak odmienne mogą być wyniki pomiaru transmisji przy małej i znacząco większej aperturze [5].



Rys. 1.5. Zakres wiązki świetlnej analizowanej przez detektor po przejściu przez przeświecalny materiał w przypadku zastosowania różnych apertur pomiarowych [5]

Zgodnie ze znormalizowanym standardem międzynarodowym, stosowanym powszechnie przez producentów lamp wyładowczych, do pomiaru transmisji liniowej powinna być stosowana apertura ok. $0,5^\circ$ [11]. Schematyczny układ pomiarowy, w którym detektor analizuje wyłącznie małą część światła przechodzącego przez materiał, wiązkę o odchyleniu nie większym niż kąt $0,5^\circ$ przedstawia rys. 1.6 [12].



Rys. 1.6. Schemat układu pomiarowego do pomiaru rzeczywistej transmisji liniowej [12]

W przypadku tworzywa o idealnej strukturze, bez rozpraszania oraz strat absorpcyjnych, mierzona transmisja jest pomniejszona o odbicia na obu powierzchniach. Wartość odbicia R_1 na jednej powierzchni związana jest ze współczynnikiem załamania światła „ n ” w danym materiale i wyraża się wzorem:

$$R_1 = \left\{ \frac{n-1}{n+1} \right\}^2 \quad (1)$$

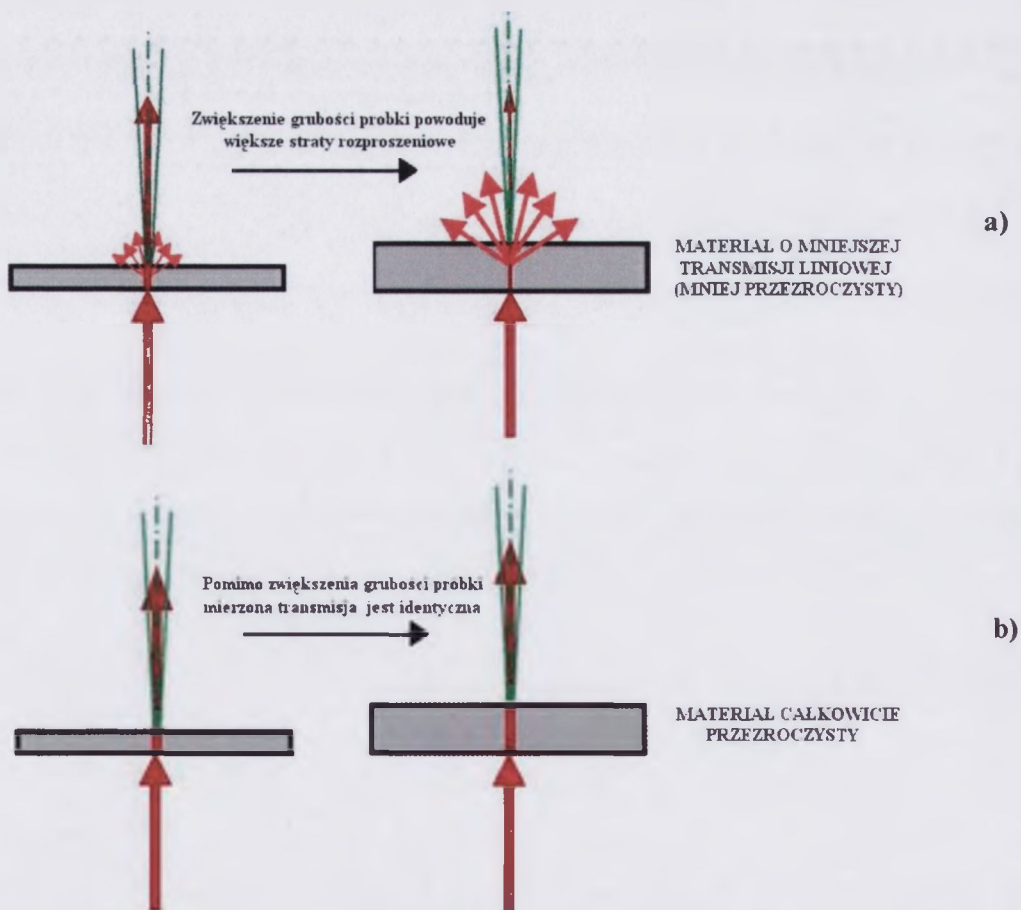
podczas gdy całkowite straty R_2 związane z odbiciami (uwzględniając odbicia wielokrotne) wynoszą:

$$R_2 = 2R_1 / (R_1 + 1) \quad (2)$$

Teoretyczna wartość transmisji opisana jest wzorem:

$$T_{th} = (1 - R_2) = 2n / (n^2 + 1) \quad (3)$$

Na mierzoną wartość transmisji ma wpływ w oczywisty sposób grubość próbki. To samo tworzywo może być przezroczyste (tj. o transmisji bliskiej teoretycznej) dla bardzo cienkich kształtek, podczas gdy powyżej pewnej grubości można już mówić jedynie o jego przeświecalności (rys. 1.7). Stwierdzenie, że tworzywo jest w pełni przezroczyste powinno być zatem stosowane wyłącznie do materiałów o transmisji zbliżonej do teoretycznej i niezależnej od grubości mierzonej próbki. Tak więc w przypadku pomiaru transmisji liniowej oprócz podania wielkości zastosowanej apertury konieczna jest również informacja o grubości mierzonej próbki.



Rys. 1.7. Schematyczne przedstawienie pomiaru transmisji liniowej w próbkach o różnej grubości: a) przeświecalnej, b) całkowicie przezroczystej [5]

Ostatni z wymienionych wcześniej rodzajów mierzonych transmisji, rzeczywista transmisja liniowa („*real in-line transmission*”, RIT) uwzględnia grubość próbki i przedstawiana jest wzorem:

$$RIT = T_{th} \exp\{-3\pi^2(\Delta n^2 r d / n^2 \lambda^2)\} \quad (4)$$

gdzie: d -grubość próbki, $2r$ -średnica ziarna, λ - długość fali, n - średni współczynnik załamania światła, Δn - stosunek współczynników załamania światła w kierunku równoległym i prostopadłym do osi c kryształu

Wysokim wartościom rzeczywistej transmisji liniowej (RIT) w materiałach o strukturze innej niż regularna sprzyjają małe rozmiary ziarna. Przyjmuje się, iż w przypadku tlenku glinu (o strukturze heksagonalnej) uzyskanie RIT rzędu 60-65%, dla próbki o grubości ok. 1 mm, jest możliwe gdy średni rozmiar ziaren wynosi ok. 0,5 μm [7]. Uzyskanie jednorodnych, jednofazowych i nieporowatych tworzyw ceramicznych przy zachowaniu małych rozmiarów ziaren jest wielkim wyzwaniem technologicznym i wymaga doskonałego doboru każdego z etapów wytwarzania materiału. Dlatego też znacznie szerzej udokumentowane są badania nad polikrystalicznymi materiałami przezroczystymi o strukturze regularnej, w przypadku których rozmiar ziaren nie ma tak istotnego znaczenia. W następnym rozdziale opisane zostaną materiały ceramiczne, które do chwili obecnej zostały wytworzone w formie przeświecalnych lub przezroczystych tworzyw.

1.4. Przykłady przeświecalnych i przezroczystych materiałów ceramicznych oraz ich zastosowań

Historia wytwarzania przeświecalnych tworzyw ceramicznych sięga początku lat 60. Pierwszym ceramicznym materiałem, który udało uzyskać w postaci przeświecalnej był polikrystaliczny tlenek glinu, znany pod nazwą handlową Lucalox [13]. Mniej więcej w tym samym czasie pojawiły się także próby wytwarzania innych ceramicznych materiałów przezroczystych, takich jak np. MgO [14]. W latach 70. ukazały się już patenty dotyczące sposobu wytwarzania szeregu przeświecalnych materiałów polikrystalicznych, takich jak np. tlenek itru o handlowej nazwie Yttralox [15] i cała grupa materiałów o strukturze perowskitu [2]. W tym samym czasie opublikowano również pierwsze prace dotyczące zastosowania materiałów ceramicznych jako elementów czynnych lasera ciała stałego [16,17]. Jednak ze względu na istniejącą w uzyskanym materiale szczątkową porowatość i związane z nią

rozpraszanie wiązki świetlnej efektywność lasera na jego bazie była niewystarczająca dla praktycznego wykorzystania.

Pomimo dość obiecujących początkowych wyników, a także dużego zainteresowania zarówno ze strony potencjalnych użytkowników przezroczystych tworzyw ceramicznych jak i badaczy na całym świecie, przez blisko dwadzieścia następných lat nie udało się otrzymać ceramiki o właściwościach optycznych zbliżonych do monokryształu. Dopiero praca Ikesue [18] opublikowana w 1995 roku udowodniła możliwość wytworzenia ceramiki Nd:YAG o transmisji zbliżonej do monokryształu i jakości wystarczającej do wykonania lasera ciała stałego.

Zagadnieniem wytwarzania przezroczystych materiałów ceramicznych zainteresowanych jest wiele jednostek naukowych na całym świecie, a o randze tematu świadczyć może fakt, iż publikacje dotyczące tej tematyki ukazują się w tak renomowanych czasopismach jak „Science” i „Nature Photonics” [19,20]. Postęp w wytwarzaniu przezroczystych materiałów ceramicznych sprawił, że obecnie są one coraz szerzej wykorzystywane w zastosowaniach optycznych, zarówno jako materiały pasywne, konstrukcyjne (np. przezroczyste elementy pancerzy, okienka podczerwieni), jak i aktywne (soczewki, elementy laserów ciała stałego). Najczęściej w literaturze pojawiają się wzmianki o otrzymywaniu przeświecalnych lub przezroczystych ceramik na bazie: granatu itrowo-glinowego ($Y_3Al_5O_{12}$, YAG) [21-31], materiałów perowskitowych [32-37], tlenku itru (Y_2O_3) [38-45] i innych tlenków metali ziem rzadkich [46,47], tlenku cyrkonu (ZrO_2) stabilizowanego itrem i tytanem [50-55], tlenku glinu ($\alpha-Al_2O_3$) [13,56] oraz spinelu glinowo-magnezowego ($MgAl_2O_4$) [1,56-59].

Najszerzej opisanym w literaturze przykładem ceramiki przezroczystej jest **granat itrowo-glinowy (YAG)** [21-31]. W postaci monokrystalicznej jest on jednym z najczęściej wykorzystywanych materiałów laserowych. Lasery Nd:YAG wykorzystywane są w medycynie, przemyśle samochodowym, telekomunikacji, instrumentalnych metodach pomiarowych, jak również w technice wojskowej [60]. Jednak, ze względu na ograniczenia rozmiarowe, nie jest możliwe zbudowanie lasera wysokiej mocy w oparciu o monokryształy Nd:YAG otrzymywane metodą Czochralskiego. Z tego też faktu wynika duże zainteresowanie polikrystalicznym Nd:YAG, który można wytworzyć teoretycznie w szerszym zakresie rozmiarów wykorzystując, tańszą i mniej czasochłonną (w przypadku monokryształu hodowla przebiega z prędkością rzędu 0,2 mm/h) technologię ceramiczną. Niestety, liczne badania wykazują, że tylko pozornie wytwarzanie ceramiki Nd:YAG jest procesem prostym. Podobnie jak w przypadku innych materiałów ceramicznych trudne jest całkowite wyeliminowanie porowatości przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej czystości materiału (co ogranicza swobodę stosowania dodatków ułatwiających spiekanie). Obok konieczności wytworzenia proszku o dobrej

spiekalności i wysokiej czystości, konieczny jest właściwy dobór metody formowania i spiekania. Zazwyczaj niezbędne jest stosowanie dogęszczania wstępnie spieczonego materiału za pomocą prasowania izostatycznego na gorąco (HIP). Pomijając jednak aspekt kosztów wytwarzania oraz prostoty technologii, niezaprzeczalną zaletą wytwarzania ceramiki w miejsce monokryształu YAG jest możliwość wykonania dużych, jednorodnych i niezdefektowanych elementów optycznych do laserów wysokiej mocy. W roku 2002 Kumar i współpracownicy [26] uzyskali kilowatową moc optyczną impulsu z długiego polikrystalicznego pręta laserowego Nd:YAG. Tsunekane i Taira [27] opracowali laser z kompozytowej ceramiki Yb:YAG/YAG, który emitował ponad 300 W mocy ciągłej. Współpraca japońskiej firmy Konoshima (jedynego do chwili obecnej producenta przezroczystej ceramiki YAG [28]) z amerykańskim centrum badawczym Lawrence Livermore National Laboratory zaowocowała wytworzeniem lasera wykorzystującego ceramikę Nd:YAG w postaci płytek o wymiarach 10 cm/10 cm i grubości 2 cm (rys. 1.8) [29]. Układ oparty na pięciu tego rodzaju kształtkach ceramicznych osiąga według doniesień literaturowych rekordowo wysoką chwilową moc bliską 67 000 W [29]. Mimo, iż od sukcesu Ikesue, który jako pierwszy wytworzył całkowicie przezroczysty polikrystaliczny Nd:YAG [18] a także pierwszych japońskich patentów dotyczących spiekania nanoproszków YAG i Nd:YAG do ceramik przezroczystych [30,31] minęło już kilkanaście lat tematyka ta jest nadal w centrum zainteresowania wielu jednostek naukowych na świecie.



Rys. 1.8. Elementy polikrystalicznego Nd:YAG o rozmiarze 10 cm/10 cm i grubości 2 cm wykorzystane do budowy lasera o wysokiej mocy w Lawrence Livermore National Laboratory [29]

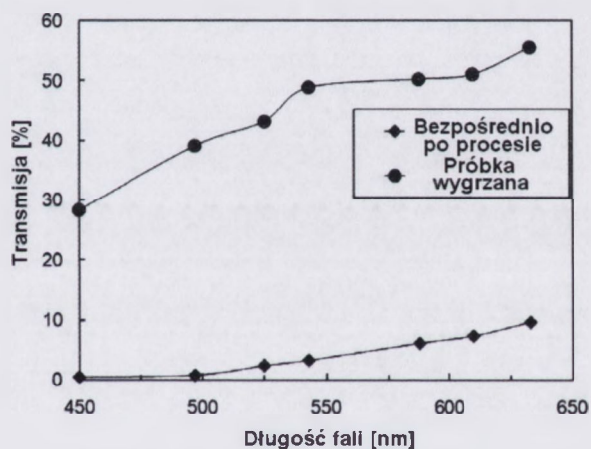
Szeroką grupę przezroczystych lub przeświecalnych materiałów ceramicznych, stanowią **materiały perowskitowe** o ogólnym wzorze ABO_3 , gdzie kationami A są Pb, Ba, Sr a także jony lantanowców, natomiast w miejscu kationu B występują np. Zr, Ti, Nb, Ta. Przezroczyste perowskitowe ceramiki ferroelektryczne (np. cyrkoniany i tytaniały ołowiu, baru lub strontu) charakteryzują się doskonałymi właściwościami elektrooptycznymi i dzięki temu

mogą znaleźć zastosowanie w modulatorach światła, pamięciach obrazu oraz urządzeniach wyświetlających [2]. Jak już wspomniano, pierwsze zastrzeżenia patentowe dotyczące tego rodzaju materiałów pojawiły się już w latach 70. [35]. Od tego czasu obserwuje się ogromny postęp w tej dziedzinie, a przezroczyste ceramiki perowskitowe coraz częściej wykorzystywane są w sprzętach codziennego użytku. Za przykład posłużyć mogą perowskity złożone $Ba\{(Sn_uZr_{1-u})_xMg_yTa_z\}_vO_w$ i $Ba\{(Sn_uZr_{1-u})_xZn_iMg_{1-i}\}_yNb_z\}_vO_w$ opatentowane przez Tanakę i współpracowników [33] w 2005 r. sprzedawane przez firmę Murata Manufacturing pod handlową nazwą Lumicera. Lumicera stosowana jest obecnie np. w aparatach cyfrowych firmy Casio [34]. Innym, również bardzo popularnym materiałem perowskitowym, wytwarzanym w postaci przezroczystego polikryształu jest $(Pb,Lu)(Ti,Zr)O_3$ (PLZT) [35-37]. Znajduje on zastosowanie w szeregu zaawansowanych urządzeniach elektrooptycznych, jak np. modulatory optyczne wykorzystujące efekt Pockelsa, migawki elektro-optyczne wykorzystujące efekt Kerna itp. [2].

Kolejną grupą materiałów ceramicznych wytwarzanych w postaci przezroczystej są **tlenki metali ziem rzadkich**. W chwili obecnej wytwarzane są tlenki itru [38-45], skandiu [46], iterbu, lutetu, holmu, tulu, erbu i dysprozu [47]. Najpopularniejszym spośród wymienionych tlenków jest tlenek itru. Materiał ten posiada wysoką temperaturę topnienia, dużą odporność chemiczną oraz stosunkowo dobre właściwości mechaniczne. Pierwsze sukcesy w wytwarzaniu przezroczystych spieków Y_2O_3 osiągnięto już w latach 70. gdy Anderson opatentował metodę wytwarzania ceramiki 90% Y_2O_3 -10% ThO_2 o transmisji linowej powyżej 70% [15]. Jednak ze względu na bardzo wysokie temperatury spiekania (2000-2200°C) produkt ten nie znalazł szerszego zastosowania. W chwili obecnej, ze względu na znaczący postęp w technologii otrzymywania proszków, a także dzięki powszechnemu stosowaniu bardziej nowoczesnych technik formowania i spiekania (w tym w szczególności prasowania izostatycznego na gorąco) przezroczyste ceramiki z tlenku itru mogą znaleźć coraz więcej zastosowań, np. w lampach wyładowczych, okienkach optycznych pracujących w wysokich temperaturach i elementach uzbrojenia [40]. Przezroczysty Y_2O_3 wykorzystywany jest również jako scyntylator [44] oraz w przypadku domieszkowania jonami aktywnymi optycznie (głównie iterbem i neodymem) jako materiał laserowy [45].

Jednym z najszerzej stosowanych i najpopularniejszych materiałów ceramicznych jest **tlenek cyrkonu stabilizowany itrem**. Charakteryzuje się on wysoką twardością i wytrzymałością oraz doskonałym przewodnictwem jonowym. Nie jest więc zaskoczeniem, że uzyskanie tego materiału również w formie przezroczystej stanowi przedmiot zainteresowania wielu grup badawczych [48]. Za pierwsze, istotne prace dotyczące wytwarzania przezroczystego YSZ można uznać opublikowane w latach 80. publikacje Tsukuma [49,50]. Wytworzone przez niego tworzywa osiągały transmisję rzędu 65% dla próbki o grubości 0,76 mm (niestety, nie jest podany sposób pomiaru transmisji). Późniejsza praca Wolffa i Clasena

[51] pokazała, że możliwe jest wykonanie ceramiki cyrkonowej o grubości 1 mm i liniowej transmisji 53% uzyskanej dla długości fali 600 nm. W 2005 roku Klimke i Krell, w swoim raporcie badawczym [52] przedstawili próbki polikrystalicznego tlenku cyrkonu o grubości 4 mm i rzeczywistej transmisji liniowej dla długości fali 640 nm sięgającej aż 75%. W ostatnich latach ukazało się kilka interesujących prac dotyczących wytwarzania przezroczystego ZrO_2 za pomocą *Spark Plasma Sintering* (SPS) [53-55]. Metoda ta, przy właściwie dobranych paramaterach procesu spiekania i zastosowaniu odpowiedniego proszku wyjściowego, zapewnia stosunkowo mały rozmiar ziaren w finalnym, przezroczystym spieku ZrO_2 . Co prawda, uzyskane bezpośrednio po procesie SPS ceramiki cyrkonowe mają stosunkowo niskie wartości transmisji rzędu 10% dla fali świetlnej o długości 600-650 nm (pomiar transmisji całkowitej). Jednak, jak wykazali Alaniz i współpracownicy [55] przyczyną zmniejszenia transmisji jest tutaj absorpcja promieniowania związaną z istnieniem wakancji tlenowych i prosty zabieg wygrzewania w atmosferze utleniającej znacząco ją polepsza (rys.1.9).



Rys. 1.9. Porównanie wyników pomiaru transmisji ceramik cyrkonowych wytworzonych metodą SPS a) próbka bezpośrednio po procesie, b) próbka wygrzana w powietrzu 750°C/24 h [55]

Jak wspomniano wcześniej, pierwszym materiałem ceramicznym, który udało się otrzymać w formie przeświecalnej był **tlenek glinu** [13]. Jednak, ze względu na jego heksagonalną strukturę i związane z dwójłomnością rozpraszanie na granicach ziaren, otrzymanie polikrystalicznego Al_2O_3 o wartości transmisji zbliżonej do monokryształu okazało się być bardzo trudne. Mimo, że jest to jeden z najczęściej badanych materiałów ceramicznych, w formie przezroczystej (opatentowane w latach 60. tworzywo Lucalox było tylko przeświecalne) został wytworzony dopiero w ostatnich latach. Opublikowany w 2008 roku artykuł Krella *et al.* [56] był pierwszym, który zademonstrował możliwość wykonania polikrystalicznego tlenku glinu o wartościach rzeczywistej transmisji liniowej (RIT) rzędu 84–93% wartości teoretycznej transmisji przy grubości 0,8 mm. Tak doskonałe parametry

optyczne wytworzonej ceramiki Al_2O_3 , mają swoją przyczynę (oprócz oczywiście całkowitej eliminacji porowatości) w stosunkowo niewielkim rozmiarze ziaren (rzędu $0,3 \mu\text{m}$). Jednak, pomimo doskonałej, nieporowatej i drobnoziarnistej mikrostruktury, okazało się niemożliwe wykonanie z tego materiału grubszych elementów przezroczystych [56]. Fakt ten znacznie ogranicza zakres stosowalności przezroczystego tlenku glinu m.in. w technikach wojskowych, gdzie wymagane są grubsze elementy przezroczystego materiału. Dlatego, obok wielu prac dotyczących wytwarzania przezroczystej, całkowicie gęstej i wykazującej jak najmniejszy rozmiar ziarna ceramiki Al_2O_3 , coraz częściej pojawiają się głosy o konieczności zastąpienia go innym materiałem o podobnych właściwościach balistycznych lecz o strukturze regularnej, co pozwoliłoby na uniknięcie problemów związanych z dwójłomnością a co za tym idzie ograniczeniem grubości przezroczystych wyrobów [56]. Materiałem o którym wspomina się najczęściej w kontekście zastąpienia tlenku glinu jest spinel glinowo-magnezowy (MgAl_2O_4), będący przedmiotem badań w niniejszej pracy. Opisowi właściwości, preparatyki proszków i metodyki wytwarzania przezroczystego spinelu glinowo magnezowego poświęcony jest następny rozdział.

2. Przezroczysty spinel glinowo-magnezowy – właściwości, zastosowania, metody wytwarzania

Spinel magnezowo-glinowy (MgAl_2O_4) jest popularnym materiałem stosowanym w przemyśle chemicznym, metalurgicznym, elektrotechnicznym i radiotechnicznym. Materiał ten charakteryzuje się szeregiem korzystnych właściwości, takich jak: wysoka temperatura topnienia (2135°C), wysoka twardość (1,6 GPa), odporność na szoki cieplne, duża wytrzymałość zarówno w temperaturze pokojowej (135–216 MPa dla materiału o 98% gęstości teoretycznej), jak i w podwyższonych temperaturach (120–205 MPa w 1300°C , dla materiału o 98% gęstości teoretycznej) [61], stosunkowo niska gęstość ($3,58 \text{ g/cm}^3$), niski współczynnik rozszerzalności cieplnej ($9 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$ między 30°C a 1400°C) a także duża odporność chemiczna (zarówno na kwasy, jak i na alkalia) oraz niska stratność elektryczna [62-65]. Oprócz tradycyjnych, ogniotrwałych, elektroizolacyjnych i konstrukcyjnych zastosowań polikrystalicznych materiałów spinelowych, literatura podaje również liczne inne, bardziej zaawansowane obszary zastosowań MgAl_2O_4 . Wśród nich należy wymienić konstrukcje reaktorów jądrowych [66] i sensory wilgoci [67].

Nowy obszar zastosowań otwiera możliwość wytworzenia polikrystalicznego spinelu glinowo-magnezowego w postaci ceramiki przezroczystej. Przezroczyste ceramiki spinelowe wykorzystywane mogą być wszędzie tam, gdzie obok wysokiego stopnia przeświecalności, wymagane są dobre właściwości mechaniczne, termiczne i odporność chemiczna. Ze względu

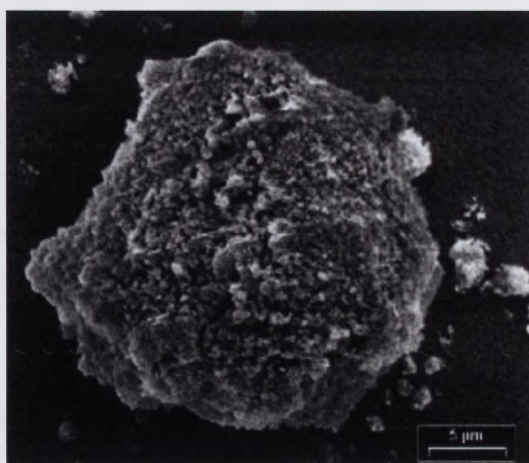
na dość wysokie koszty wytwarzania, przezroczyste ceramiki spinelowe praktyczne zastosowanie znajdowały dotychczas głównie w technikach wojskowych. Wykorzystywane były np. w wizjerach i osłonach różnego rodzaju detektorów. Jednak postęp w technologii wytwarzania tych materiałów sprzyja coraz szerszemu wprowadzaniu ich do użytku codziennego, również w zastosowaniach cywilnych, jako okienka w urządzeniach wysokotemperaturowych, szkiełka zegarkowe oraz w dentystyce. Ostatnie lata przyniosły wzrost zainteresowania domieszkowanymi tworzywami spinelowymi do zastosowań optoelektronicznych [68,69]. W większości przypadków wytworzone materiały są monokrystaliczne, lecz poprzez analogię do granatu itrowo-glinowego [20] należy również przypuszczać, że domieszkowany polikrystaliczny $MgAl_2O_4$ o doskonałej jakości optycznej będzie mógł w przyszłości z powodzeniem zastąpić droższe i trudniejsze w wytwarzaniu monokryształy.

Gęsta ceramika $MgAl_2O_4$ o stechiometrycznym składzie jest trudna do uzyskania bezpośrednio z mieszaniny proszków MgO i Al_2O_3 na drodze reakcji w stanie stałym w procesie spiekania swobodnego ze względu na ~5% wzrost objętości towarzyszący reakcji tworzenia spinelu [70]. Stosowana tradycyjnie metoda wytwarzania tych tworzyw, polegająca na prażeniu mieszaniny tlenków w temperaturze bliskiej $1600^\circ C$, tak aby zaszła reakcja pomiędzy nimi, mieleniu i spiekaniu otrzymanego proszku, wymaga zastosowania bardzo wysokich temperatur spiekania. Uzyskanie drobnego, niezaglomerowanego i reaktywnego proszku $MgAl_2O_4$ jest więc kluczowym krokiem do wytworzenia gęstego tworzywa spinelowego w niższych temperaturach.

2.1. Wytwarzanie proszków $MgAl_2O_4$

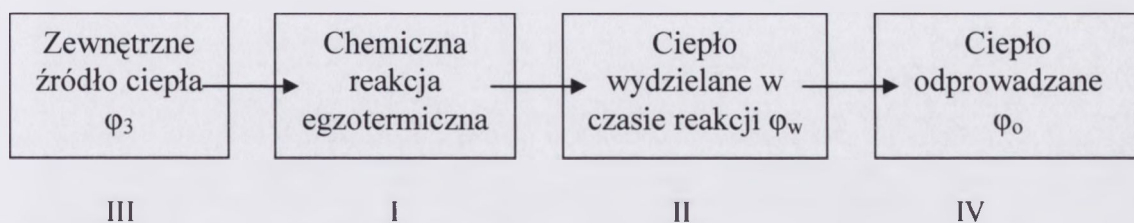
Pierwsze prace dotyczące prób otrzymywania submikronowych proszków $MgAl_2O_4$ sięgają końca lat 60. [71]. Kolejna fala zainteresowania tym zagadnieniem pojawiła się w ostatnich kilkunastu latach, a było to związane z doniesieniami o nowych potencjalnych zastosowaniach tego materiału [56,66,67]. Grupą tworzyw, którym poświęcona jest szczególna uwaga badaczy są przeświecalne i przezroczyste ceramiki $MgAl_2O_4$ [1]. W ich przypadku szczególnie istotne jest zastosowanie proszków o wysokiej czystości, reaktywności i małym stopniu aglomeracji. Dlatego też, ostatnie lata przyniosły szereg prac skupiających się na tzw. specjalnych metodach preparatyki proszków [72]. Poniżej podane zostaną przykłady różnych metod wytwarzania proszków $MgAl_2O_4$.

Synteza mechanochemiczna (*mechanochemical synthesis*) jest jedną z częściej stosowanych metod wytwarzania proszków $MgAl_2O_4$ [73-77]. Polega ona na wysokoenergetycznym mieleniu, w trakcie którego zachodzi pękanie cząstek proszku a następnie ich łączenie powiązane z reakcją chemiczną. Zasada działania syntezy mechanochemicznej w przypadku proszków ceramicznych jest zbliżona do wykorzystywanego dla proszków metalicznych stopowania mechanicznego (*mechanical alloying*). U podstaw sukcesu stosowania tej metody leży właściwy dobór wyjściowych proszków, zarówno pod względem ich składu chemicznego, jak i rozmiaru cząstek. Początkowe próby wytwarzania proszków spinelowych metodą mechanochemiczną wymagały dodatkowego procesu wygrzewania proszków w celu syntezy fazy $MgAl_2O_4$, a ich główną zaletą było znaczne obniżenie temperatury prażenia w stosunku do proszków niemielonych (z ok. $1600^\circ C$ do ok. $800^\circ C$) [75,76]. Domanski i współpracownicy [73] wykazali, że możliwe jest uniknięcie etapu wygrzewania proszków i otrzymanie nanokrystalicznego proszku spinelowego bezpośrednio po procesie mielenia. Ma to miejsce w przypadku mieszanin $\gamma-Al_2O_3$ z MgO , $\alpha-Al_2O_3$ - MgO oraz dla układu $AlO(OH)$ - MgO . Rodzaj zastosowanego związku wpływał znacząco na czas tworzenia fazy spinelowej. Najszybsze tempo reakcji zaobserwowano dla $\gamma-Al_2O_3$. Jednak nawet dla $\gamma-Al_2O_3$, w celu uzyskania $>99\%$ fazy $MgAl_2O_4$ konieczne było mielenie przez 160 godzin [73]. Co prawda brak jest doniesień literaturowych na ten temat, lecz można przypuszczać, że proszki wytworzone tą metodą nie mogą być stosowane do wytwarzania przezroczystych ceramiek spinelowych. Pierwszym problemem, z którym zapewne można spotkać się w przypadku proszków otrzymanych metodą mechanochemiczną jest stosunkowo wysokie zanieczyszczenie materiałem kul po długotrwałym procesie mielenia, drugim natomiast znaczna aglomeracja proszków (rys. 2.1).



Rys. 2.1. Mikrofotografia SEM proszku spinelowego uzyskanego po 160 h syntezy mechanochemicznej [73].

Interesującą metodą otrzymywania proszków ceramicznych jest **samorozwijająca się synteza chemiczna** (*self-heat-sustained technique, SHS*) [78]. Technika ta polega na wykorzystywaniu efektu egzotermicznej reakcji i zjawiska samopropagacji w procesach syntezy chemicznej (rys. 2.2).

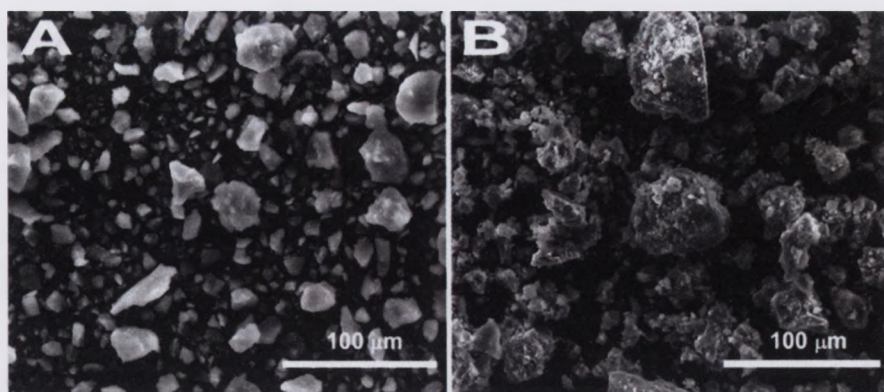


Rys. 2.2. Schemat ideowy reakcji SHS [78]

Jeżeli ilość wydzielanego ciepła φ_w jest większa od ilości ciepła odprowadzanego φ_o wówczas następuje kumulacja wywołująca wzrost temperatury w układzie. W przypadku reakcji aktywowanej termicznie powoduje to wzrost jej szybkości i w konsekwencji dalszy wzrost ilości wydzielanego ciepła [78]. Trwa to aż do całkowitego wyczerpania się substratów w reaktorze. Charakterystyczne cechy metody SHS, uznawane jednocześnie za jej podstawowe zalety to: energooszczędność polegająca na wykorzystywaniu wewnętrznego ciepła reakcji, wysokie temperatury uzyskiwane drogą samoogrzewania, wysoka wydajność i stosunkowo prosta aparatura. Największą wadą metody SHS jest duża trudność w kontroli przebiegu procesu. Metoda ta została z powodzeniem wykorzystana przez Pinga *et al.* do otrzymania proszków spinelu glinowo-magnezowego [79]. Niestety, proszki uzyskane tą drogą zagęszczają się w trakcie spiekania w temperaturze 1600°C do zaledwie ok. 92% gęstości teoretycznej.

Metodą wytwarzania proszków $MgAl_2O_4$, podobną do opisanej powyżej jest **metoda spaleniowa** (*combustion synthesis*). Metoda ta jest interesująca ze względu na niski koszt wytwarzania, dużą szybkość oraz prostotę. Opiera się na wykorzystaniu reakcji redoks pomiędzy azotanami metali a organicznym paliwem, z reguły glicyną lub mocznikiem. W wyniku bardzo gwałtownej reakcji spalania powstają nanometryczne proszki ceramiczne. Ianos i współpracownicy [80-82] opublikowali szereg artykułów dotyczących zastosowania tej metody do syntezy proszków spinelowych. W wyniku badań, wymienieni autorzy zmodyfikowali metodologię wytwarzania proszków $MgAl_2O_4$ poprzez zastosowanie w miejsce jednego paliwa, zazwyczaj stosowanego w innych pracach, dwóch różnych paliw dostosowanych do azotanu magnezu i azotanu glinu. W przypadku stosowania jednego tylko rodzaju paliwa (zazwyczaj mocznika) otrzymany proszek wymagał jeszcze dodatkowej operacji prażenia (900°C/1h). W wyniku zastosowania mieszaniny mocznika z etanoloaminą lub β -alaniną, nanokrystaliczny spinel glinowo-magnezowy otrzymano bezpośrednio po reakcji spaleniowej. Mimo wielu zalet metody, otrzymane proszki charakteryzują się jednak silną

aglomeracją (rys. 2.3) i dość słabo spiekają się. Po spiekaniu w temperaturze 1500°C osiągnięto zaledwie 89,1% gęstości teoretycznej [80].



Rys. 2.3. Mikrofotografie SEM proszków $MgAl_2O_4$ otrzymanych metodą spaleniovą [80]

W ostatnich latach pojawiły się pierwsze sygnały dotyczące modyfikacji metody spalenioviej wytwarzania proszków $MgAl_2O_4$ poprzez zastosowanie podczas procesu promieniowania mikrofalowego [83]. Zaletą zmodyfikowanej metody, według autorów, jest mniejszy stopień aglomeracji proszków oraz większa stabilność i czystość fazowa.

W preparatyce proszków $MgAl_2O_4$ bardzo często wykorzystywana jest również **metoda zol-żel** [84-87]. Metoda zol-żel umożliwia wytwarzanie proszków o rozmiarach ziaren rzędu pojedynczych nanometrów i wąskim rozkładzie wielkości ziaren. Za największe zalety tej metody można uznać jej prostotę, brak konieczności stosowania wyspecjalizowanej aparatury a także łatwą kontrolę stechiometrii produktu. Oprócz klasycznej metody zol-żel wykorzystywana jest także metoda łącząca pewne elementy tej techniki ze współstrącaniem [88] lub syntezą mechanochemiczną [89]. Pomimo stosunkowo dużej liczby publikacji dotyczących wytwarzania proszków $MgAl_2O_4$ metodą zol-żel oraz licznych jej modyfikacji, bardzo mało informacji można odnaleźć na temat spiekalności uzyskanych proszków.

Kolejną techniką preparatyki proszków z grupy mokrych metod chemicznych jest opatentowana przez Pechiniego w 1976 roku [90] **metoda cytrynianowa** (*citrate synthesis*, *Pechini process*). Metoda ta polega na formowaniu się żywicy polimerowej otrzymanej na drodze poliestryfikacji w układzie kationów metalu oraz roztworu kompleksującego zawierającego kwasy α -hydroksylowe (np. kwas cytrynowy) i polihydroksylowe (np. glikol etylenowy). Unieruchomienie jonów metali przez sieć polimerową uniemożliwia segregację kationów metali co zapewnia homogeniczność układu. Następnie, żywica polimerowa jest prażona w celu uzyskania pożądanych tlenków metali. W literaturze można odnaleźć liczne przykłady stosowania metody cytrynianowej do wytwarzania spinelu glinowo-magnezowego

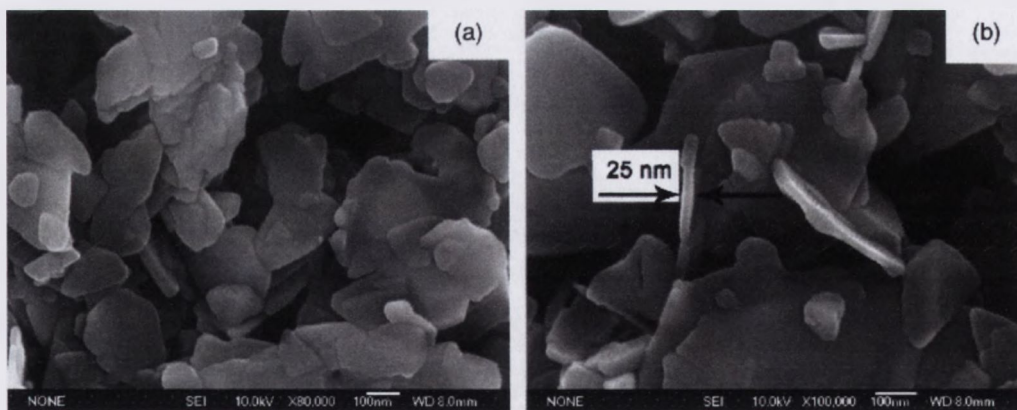
[90-93], jednak podobnie jak w przypadku metody zol-żel, w większości publikowane prace opisują tylko właściwości proszków bez podawania wyników badań nad ich spiekalnością.

W 2006 roku Chen i współautorzy przedstawili wyniki swoich prac nad wytwarzaniem proszków spinelowych **metodą hydrotermalną** (*hydrothermal synthesis*) [95]. Synteza hydrotermalna polega na hydrolizie prekursora i krystalizacji pod wysokim ciśnieniem w stosunkowo niskiej temperaturze. Syntezę tę przeprowadza się w autoklawach, których komory wykonane są z materiałów niewchodzących w reakcję zarówno z substancją poddawaną obróbce, jak i gorącą parą wodną. W warunkach hydrotermalnych temperatura krystalizacji jest znacznie niższa niż w przypadku prażenia, co pozwala na otrzymanie ziaren o rozmiarach równych pojedynczym nanometrom. W wyniku syntezy hydrotermalnej uzyskuje się materiały o stosunkowo wąskim rozkładzie wielkości cząstek. Na wielkość, pokrój, oraz czasami skład fazowy cząstek mają wpływ warunki w jakich zachodzi krystalizacja, a więc: temperatura, czas i środowisko procesu. Proszek uzyskany drogą krystalizacji hydrotermalnej jest również zaglomerowany. Jednak w wielu przypadkach powstałe aglomeraty wykazują mniejszą wytrzymałość niż te powstałe w trakcie prażenia co wynika z tworzenia się między krystalitami słabych wiązań koagulacyjnych w przeciwieństwie do mocnych wiązań pierwszego rodzaju powstających w trakcie prażenia żelu [72].

Chen i współautorzy [95] udowodnili, że przy użyciu γ -AlO(OH) i $Mg(NO_3)_2$ jako prekursorów, przy zastosowaniu stosunkowo wysokiej temperatury procesu (400°C) i ciśnienia autogenicznego, możliwe jest wytworzenie proszków spinelowych. Zaproponowali następujący schemat tworzenia się spinelu na drodze reakcji:

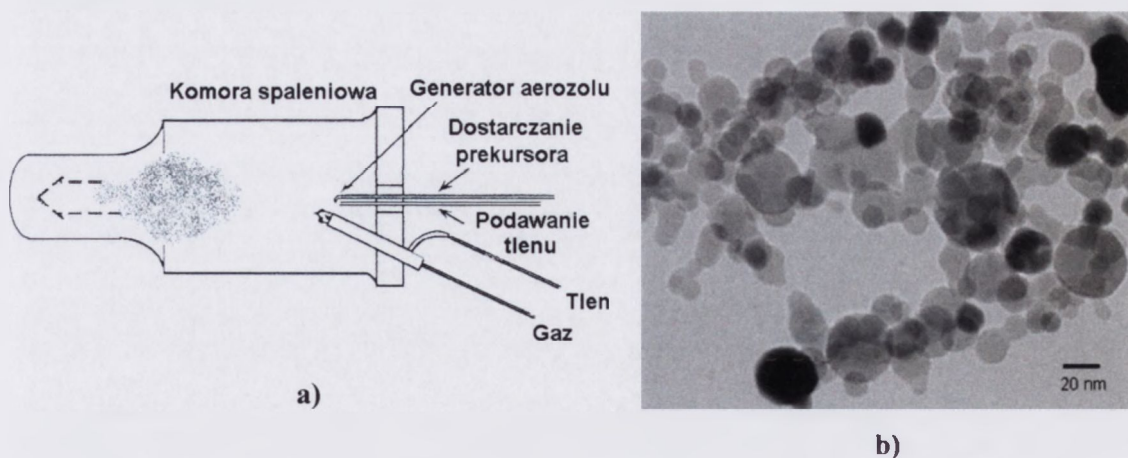


Według wymienionych autorów, istniejący w zawiesinie γ -AlO(OH)₂ reaguje z będącym w roztworze azotanem magnezu tworząc na jego powierzchni warstwę spinelową. Dla dalszego przebiegu reakcji konieczna jest dyfuzja nadmiarowych kationów magnezu wewnątrz stałych cząstek. Istnieje szereg czynników, które warunkują skuteczność hydrotermalnej metody wytwarzania proszków $MgAl_2O_4$. Należy do nich przede wszystkim temperatura. Poniżej 360°C obserwowano bardzo niskie tempo reakcji i nie zachodziła ona do końca, gdy natomiast podwyższono temperaturę do 420°C pojawiała się już faza α - Al_2O_3 . Dalszymi czynnikami są rodzaj anionu w soli magnezowej (w przypadku zastosowania chlorków, siarczanów i octanów nie udało się uzyskać fazy spinelowej) i pH procesu. Uzyskane proszki spinelowe mają pokrój płytkowy (rys. 2.4) i choć nie ma na ten temat żadnych doniesień literaturowych, można przypuszczać, że ze względu na morfologię niekorzystną do formowania i spiekania raczej nie mogą być wykorzystane do wytwarzania tworzyw przeświecalnych.



Rys. 2.4. Mikrofotografie SEM proszków $MgAl_2O_4$ otrzymanych metodą hydrotermalną w pracy [95]

Jedną z nielicznych metod otrzymywania proszków $MgAl_2O_4$, która prowadzi do proszku, zagęszczającego się drogą spiekania swobodnego do tworzywa przeświecalnego jest **piroliza aerozolu** (*spray pyrolysis*). W przypadku tej metody prekursor podawany jest do reaktora w formie aerozolu – tj. bardzo drobnych kropelek zawiesiny generowanych w nebulizerze. Poprzez ograniczenie rozmiarów kropli, zmniejsza się obszar reakcji, a co za tym idzie również wielkość otrzymywanych cząsteczek. Przykładem zastosowania tej metody do syntezy proszków spinelu glinowo-magnezowego jest praca Bickmore’a i współpracowników [96] opublikowana w 1996 roku. Autorzy jako prekursor zastosowali związek alkoholowy wytworzony na drodze reakcji $Al(OH)_3$ i MgO z zasadą aminową, $TEAH_3$ w glikolu etylenowym. Schemat wykorzystanego przez nich stanowiska badawczego przedstawia rys. 2.5a. Na rys. 2.5b natomiast przedstawiona jest mikrofotografia TEM proszku uzyskanego w wyniku procesu pirolizy.

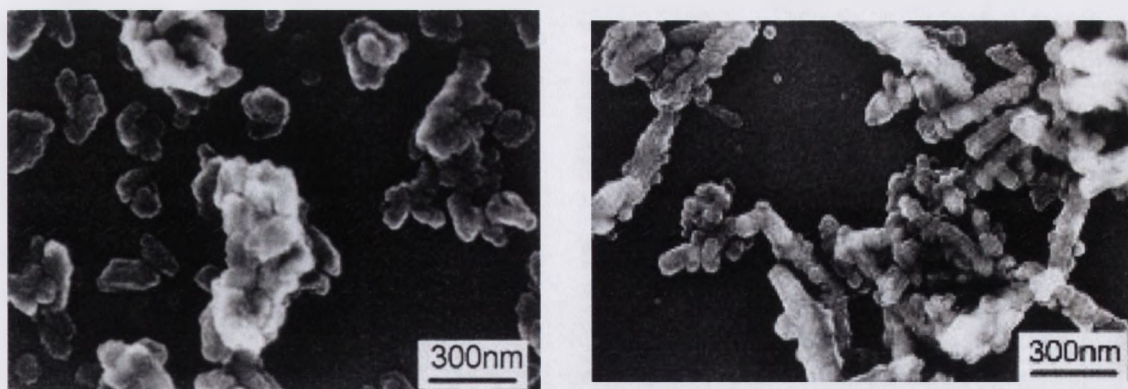


Rys. 2.5. Schemat układu do wytwarzania proszków ceramicznych metodą pirolizy aerozolu [96] a) oraz mikrofotografia TEM proszku uzyskanego tą metodą [59] b)

Metoda pirolizy aerozolu jest stosunkowo wydajna. Jak podają autorzy [96] uzysk proszku wynosi ok. 50-100 g/h. Podstawową jej zaletą, jak wykazały badania Goldsteina *et al.* [59] jest wysoka spiekalność wytworzonych proszków. Proszki spinelowe wytworzone metodą pirolizy aerozolu osiągają gęstość rzędu $3,572 \text{ g/cm}^3$ (tj. 99,8% gęstości teoretycznej) po spiekaniu w powietrzu w temperaturze 1580°C z dwugodzinnym przetrzymaniem. Bardzo długie przetrzymywanie w nieco niższej temperaturze ($1400^\circ\text{C}/80\text{h}$) prowadzi do uzyskania tworzywa przeświecalnego o 99,9% gęstości teoretycznej, które z kolei po dogęszczeniu za pomocą HIP osiąga transmisję RIT 77% przy 2 mm grubości próbki.

Jedną z najczęściej stosowanych metod w preparatyce mikroproszków i nanoproszków jest **metoda współstrącania**. Polega ona na łączeniu i reakcji dwóch roztworów, z których jeden zawiera czynnik strącający, drugi zaś metale wchodzące w skład syntetyzowanego związku. Podczas strącania układ jest intensywnie mieszany. Produktem reakcji są zazwyczaj wodorotlenki, rzadziej węglany lub szczawiany. Synteza pożądanego związku zachodzi zwykle podczas prażenia produktu reakcji. W stosunku do innych technik, metoda współstrącania odznacza się dużą prostotą i stosunkowo niskim kosztem wytwarzania. Może być prowadzona na dużą skalę, bez potrzeby stosowania specjalnej aparatury [72].

Pierwsze próby wytwarzania proszków spinelu glinowo-magnezowego metodą współstrącania podjęte były już w latach 60. przez Brattona [108]. Jednak dopiero prace japońskiej grupy badaczy Li *et al.* [57,97,98] pokazały, że współstrącanie może prowadzić do proszków spinelowych o bardzo dobrej spiekalności. Bazując na wcześniejszych doświadczeniach dotyczących preparatyki złożonych tlenków, w tym szczególnie $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [99], Li *et al.* zaobserwowali, że w wyniku reakcji współstrącania znacznie korzystniejsze jest uzyskanie węglanów zamiast najczęściej otrzymywanych wodorotlenków metali. Przeprowadzona przez nich modyfikacja procesu współstrącania polegała na zamianie czynnika strącającego w postaci wody amoniakalnej na węglan amonu bądź kwaśny węglan amonu, a także takim doborze parametrów procesu współstrącania (stężenia i szybkość podawania reagentów), które pozwalają na uniknięcie tworzenia się fazy bemitowej (AlOOH). Istnienie bemitu sprzyja bowiem silnemu skurczowi podczas suszenia prekursora i tworzeniu się w finalnym proszku po prażeniu silnych aglomeratów. Prekursory proszków spinelowych otrzymane przez Li i współpracowników, pomimo identycznego składu fazowego oraz bardzo zbliżonych warunków preparatyki wykazywały dwa znacząco inne pokroje. Ziarna prekursorów miały kształt w przybliżeniu kulisty [57] bądź wydłużony [98,99] (rys. 2.6). Proszki MgAl_2O_4 uzyskane w wyniku prażenia prekursorów o kulistych kształtach spiekały się znacznie lepiej niż z prekursorów o ziarnach igłowych. Próbki wykonane z pierwszego rodzaju proszków podczas spiekania nieizotermicznego do 1530°C z szybkością $8^\circ/\text{min}$ posiadały gęstość powyżej 99% teoretycznej [57]. Proszki uzyskane z prekursora o wydłużonych ziarnach spiekane z identyczną szybkością do nieco wyższej temperatury (1580°C) uzyskały gęstość 96,4% [99].



Rys. 2.6. Mikrofotografia SEM proszków: a) prekursor spinelowy otrzymany metodą współstrącania w pracy [57], b) proszek uzyskany z prekursora otrzymanego tą samą metodą w pracy [99]

Opisane różnice zachowania proszków nie zostały zinterpretowane w pracach Li i współpracowników. Nasuwające się pytanie o to czy lepsza spiekalność jednego z rodzajów proszków wynika faktycznie z innego pokroju ziaren prekursora, czy też istnieje inna przyczyna, niezwiązana z morfologią prekursorów pozostało otwarte. Późniejsze prace, prowadzone w podobnych warunkach w innych zespołach badawczych wykazywały otrzymanie wyłącznie prekursorów o wydłużonej morfologii [58,100-103]. Nie znaleziono jednak w literaturze informacji dotyczących wpływu parametrów procesu współstrącania na morfologię prekursorów proszków spinelowych. Uzyskanie odpowiedzi na powyższe pytania stało się jednym z głównych motywów niniejszej pracy.

Podsumowując rozdział dotyczący preparatyki proszków spinelu glinowo-magnezowego można stwierdzić, że na chwilę obecną, pomimo szeregu opisanych technik wytwarzania, w literaturze znaleźć można tylko dwie techniki, które doprowadziły do otrzymania przeświecalnych tworzyw spinelowych na drodze spiekania swobodnego. Są nimi piroliza aerozolu i współstrącanie przy użyciu węglanu amonu jako czynnika strącającego. Ze względu na prostotę i niższy koszt stosowania, w niniejszej pracy skupiono się na drugiej z tych metod. W kolejnym rozdziale opisane zostaną metody spiekania przeświecalnych i przezroczystych ceramiek spinelowych.

2.2. Spiekanie przeświecalnych polikrystalicznych tworzyw $MgAl_2O_4$

Jak już wielokrotnie wspomiano, u podstaw wytworzenia polikrystalicznego tworzywa przezroczystego leży właściwy dobór każdego z etapów wytwarzania. Spiekanie, jako proces wysokotemperaturowej konsolidacji, mający na celu łączenie luźnych cząstek proszku w spójną strukturę, jest jednym z najważniejszych procesów mających miejsce podczas wytwarzania ceramiki przeświecalnych. Poniżej przedstawiono wybrane zagadnienia związane ze spiekaniem proszków ceramicznych oraz krótki przegląd metod spiekania przezroczystych tworzyw spinelowych.

2.2.1. Podstawy procesu spiekania

Z termodynamicznego punktu widzenia siłą napędową procesu spiekania jest dążenie układu do zmniejszenia entalpii swobodnej układu poprzez przekształcenie swobodnych powierzchni cząstek w granice międzyziarnowe. Jednak za rzeczywistą siłę napędową tego procesu należy uznać ciśnienie kapilarne opisane równaniem Younga – Laplace’a.

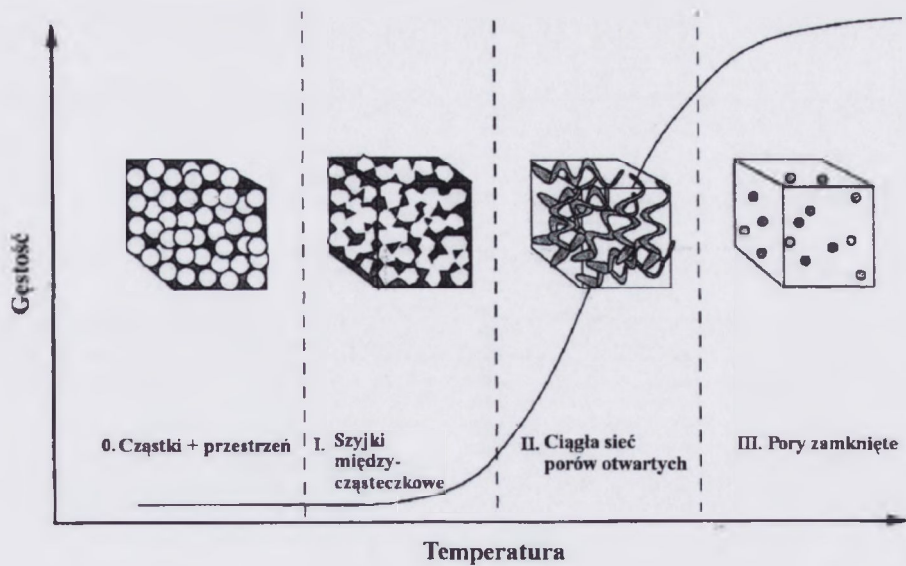
$$\Delta P = \gamma' \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (6)$$

gdzie: γ' – napięcie powierzchniowe, R_1 i R_2 – promienie krzywizny [72].

Według klasycznego modelu spiekania w fazie stałej Coble’a – Kuczyńskiego [78] jego przebieg można podzielić na etapy, w których dominują różne mechanizmy przenoszenia masy (tabela 1. oraz rys. 2.7).

Tabela 1. Zmiany zachodzące w trakcie kolejnych etapów procesu spiekania [78]

Kolejne etapy procesu spiekania	Ciągłość faz		Ciągłość powierzchni		Struktura ziaren	Struktura porów	Mechanizm transportu masy
	faza stała	faza gazowa	c. stałe - gaz	c. stałe - c. stałe			
Proszek wyjściowy	nieciągła	ciągła	nieciągła	brak	ziarna w kontakcie adhezyjnym	pory nieregularne	-
Zmiana ciągłości powierzchni	-	-	-	-	powstawanie szyjek	-	odgazowanie powierzchni
Etap początkowy	ciągła	ciągła	ciągła	nieciągła	ziarna połączone szyjkami, wzrost liczby szyjek	pory nieregularne	przegrupowanie ziaren
Etap pośredni	ciągła	ciągła	ciągła	nieciągła	powiększanie powierzchni szyjek	pory kanalikowe	np. dyfuzja objętościowa
Zmiana ciągłości powierzchni	-	-	-	-	powstawanie krawędzi na styku trzech ziaren	powstawanie porów zamkniętych	-
Etap końcowy	ciągła	nieciągła	nieciągła	ciągła	wydłużenie krawędzi, powstawanie naroży	zmniejszanie rozmiarów porów zamkniętych	dyfuzja, rozrost ziaren
Polikryształ	ciągła	brak	brak	ciągła	ziarna wypełniają przestrzeń	brak	-

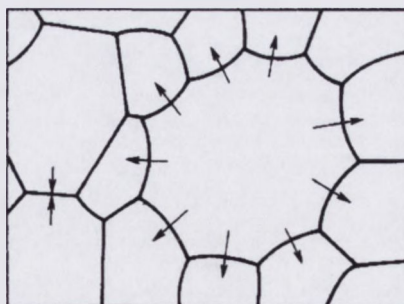


Rys. 2.7. Schemat procesu spiekania [105]

W większości przypadków jako punkt początkowy procesu spiekania przyjmuje się układ stykających się ziaren proszku. Pierwszy etap spiekania związany jest z tworzeniem się szyjek międzyziarnowych, czemu towarzyszy przegrupowanie ziaren jako decydujący mechanizm przenoszenia masy.

Drugi etap spiekania różni się od pierwszego dominującymi mechanizmami przenoszenia masy. Wytworzenie szyjek międzyziarnowych z występującymi w nich naprężeniami wywołuje procesy dyfuzyjne – przede wszystkim dyfuzję objętościową w obszarze szyjki i dyfuzję po granicach międzyziarnowych. W efekcie następuje powiększenie powierzchni szyjek i zbliżenie środków sąsiednich ziaren do siebie. Stopniowe powiększanie każdej z szyjek stanowi o zwiększeniu udziału powierzchni ciało stałe-ciało stałe kosztem powierzchni ciało stałe-gaz. Nieregularne pory, jakimi są przestrzenie międzyziarnowe proszku, stają się stopniowo porami kanalikowymi. Ich sieć składa się z kanalików ograniczonych powierzchniami trzech sąsiednich ziaren oraz węzłów, w których spotykają się cztery kanaliki. Zwiększenie powierzchni szyjek prowadzi do stopniowego zmniejszania powierzchni przekroju porów.

Trzeci etap spiekania jest kontynuacją etapu poprzedniego. Przeważają tu również dyfuzyjne mechanizmy przenoszenia masy, lecz dodatkowo pojawia się proces rozrostu ziaren. Początkiem etapu jest zmiana ciągłości fazy gazowej – porów. Przewężające się pory kanalikowe ulegają zamknięciu w ten sposób, że na styku trzech ziaren powstają krawędzie międzyziarnowe, które następnie szybko się powiększają, a równocześnie węzły sieci kanalików zmieniają się w pory zamknięte. Wytworzenie się krawędzi międzyziarnowych umożliwia przemieszczanie się ścian międzyziarnowych, co jest równoznaczne z rozrostem ziaren. Siłą napędową tego procesu jest krzywizna granicy międzyziarnowej, prowadząca do zróżnicowania energetycznego atomów znajdujących się po obu jej stronach. Ta różnica entalpii swobodnej materii znajdującej się po obu stronach granicy prowadzi do ukierunkowanej dyfuzji atomów [72].



Rys. 2.8. Ruch granic międzyziarnowych w czasie rozrostu ziaren [72]

Przemieszczanie się atomów zachodzi w kierunku przedstawionym na rys. 2.8, co w efekcie prowadzi do ruchu granicy międzyziarnowej w kierunku przeciwnym i zmniejszenia jej

krzywizny. W związku z takim ruchem granicy będzie dochodziło do zaniku mniejszych ziaren i rozrostu większych. Proces ten można opisać wzorem:

$$d^n - d_0^n = K't \quad (7)$$

gdzie: d_0 – wyjściowy rozmiar ziarn, d – rozmiar ziarn po czasie t , n – wykładnik zależny od mechanizmu procesu, K' – stała zależna od temperatury i właściwości układu [72].

Teoretycznie w przypadku zwykłego wzrostu ziaren w układzie jednofazowym wartość współczynnika „ n ” równa jest 2, w obecności substancji rozpuszczonych wynosi 3, a w obecności porów osiąga wartość 4.

W klasycznym modelu spiekania zakłada się, że głównym czynnikiem hamującym rozrost ziaren są wtrącenia fazy gazowej (pory) i stąd według zależności (8) istnieje graniczna wielkość ziaren D_{kr} , zależna od udziału objętościowego porów f_w i ich średniego rozmiaru D_w :

$$D_{kr} = \frac{D_w}{f_w} \quad (8)$$

Jeżeli wielkość ziaren jest większa od wielkości krytycznej – rozrost nie zachodzi, w przeciwnym wypadku rozrost zachodzi do momentu zrównania wielkości ziaren z wielkością D_{kr} [78].

2.2.1.1. Wpływ rozmiaru cząstek na proces spiekania

Zależność pomiędzy wielkością cząstek a temperaturą w której zachodzi proces spiekania można oszacować posługując się tzw. prawem skalowym Herringa [104]. Szybkość zagęszczania wyrażoną poprzez względną zmianę rozmiaru szyjki, można dla danej temperatury wyrazić zależnością:

$$\left(\frac{x}{r}\right)^n = \frac{A}{r^p} t \quad (9)$$

gdzie: x - promień wewnętrzny szyjki, r – promień cząstki, A – stała zawierająca napięcie powierzchniowe oraz odpowiedni współczynnik dyfuzji, t – czas, n i p – wykładniki zależne od mechanizmu spiekania [104].

Czas potrzebny do osiągnięcia danej zmiany kształtu (np. stosunku x/r) dla dwóch cząstek, różniących się promieniem (r_1 i r_2) oraz danego mechanizmu zagęszczania, można zapisać w formie wyrażenia:

$$\frac{t(r_1)}{t(r_2)} = \left(\frac{r_2}{r_1} \right)^p \quad (10)$$

gdzie: r_1 , r_2 – promienie cząstek, t – czas potrzebny do osiągnięcia przez układ danej zmiany kształtu, p – wykładnik zależny od mechanizmu spiekania [104].

Z zależności tej wynika, że zagęszczanie będzie zachodziło szybciej dla cząstek o mniejszym promieniu.

W pracy [104] autorzy ustalili, że czas potrzebny do osiągnięcia danego zagęszczenia jest związany z temperaturą zależnością:

$$t = t_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (11)$$

gdzie: t_0 – czas początkowy, Q – energia aktywacji procesu spiekania, R – stała gazowa, T – temperatura [104].

Po przekształceniu równań (10) i (11) otrzymuje się zależność:

$$\frac{nR}{Q} \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \quad (12)$$

gdzie: T_1 i T_2 temperatury spiekania cząstek o promieniu r_1 i r_2

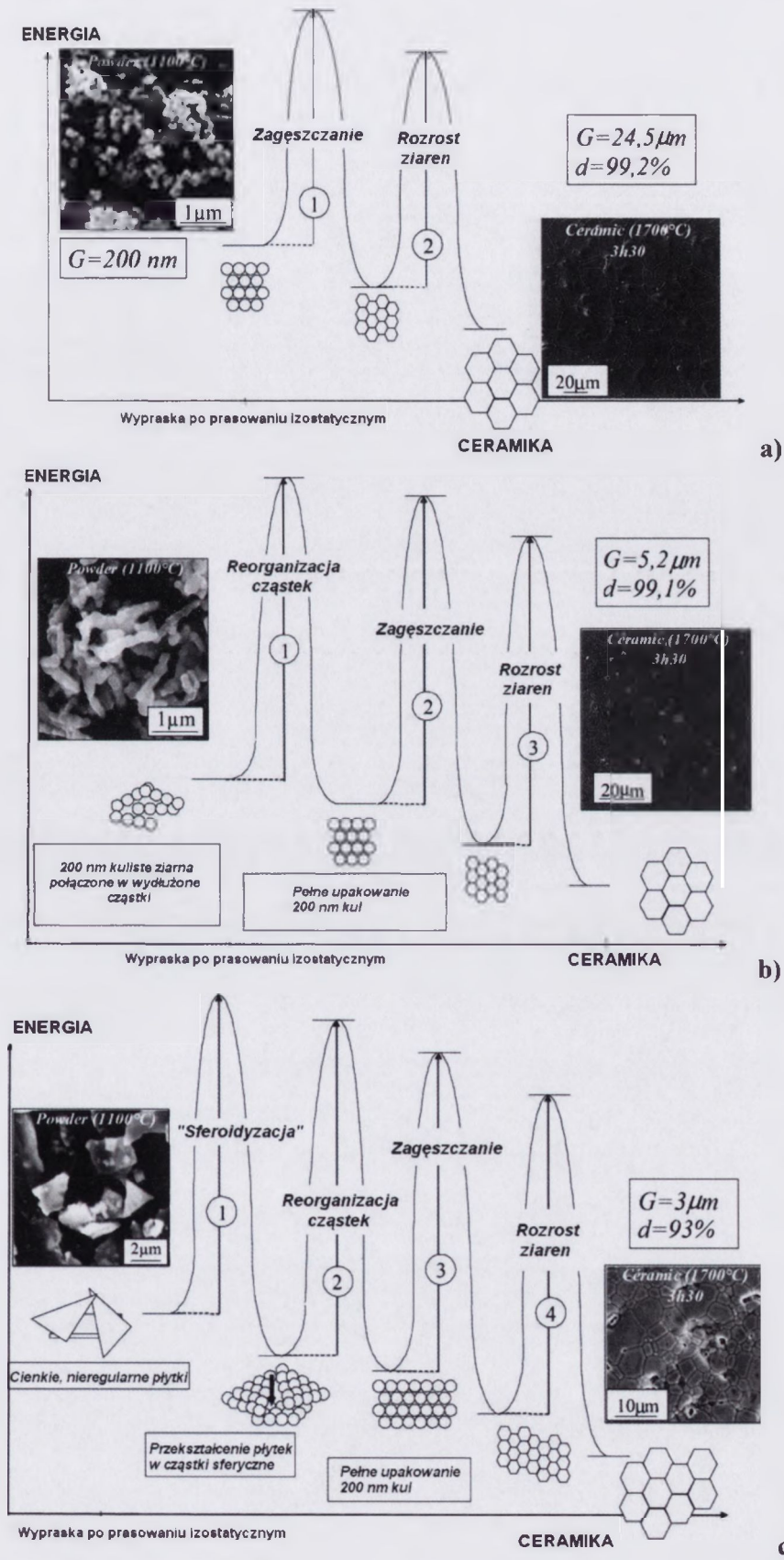
Na podstawie tego równania można oszacować zmianę temperatury spiekania związaną z zastosowaniem drobniejszego proszku. Zwykle uzyskana wartość jest zawyżona w stosunku do faktycznie obserwowanej temperatury procesu. Jedną z przyczyn tego zjawiska może być fakt, że bardzo często proszki o drobnych rozmiarach ziaren (nanoproszki) ulegają aglomeracji. Aglomeraty o wysokiej wytrzymałości mechanicznej, nie są niszczone podczas procesu formowania a ich istnienie sprzyja tworzeniu dużych porów w toku spiekania. To z kolei prowadzi do dezaktywacji układu uniemożliwiającej osiągnięcie pełnego zagęszczenia [72].

2.2.1.2. Wpływ kształtu cząstek na przebieg procesu spiekania swobodnego

Przedstawione dotychczas zależności opisujące proces spiekania opierały się na założeniu stosowania proszków o kulistym kształcie ziarna. Wykorzystanie proszków o innych morfologiach wpływać może zarówno na proces formowania, jak i spiekania proszków. Większość prac poświęconych spiekaniu materiałów ceramicznych odnosi się do proszków o w przybliżeniu kulistym kształcie ziaren. Jednak jak wiadomo ziarna proszków mogą przybierać różne kształty a także (głównie ze względu na pierwotny kształt ziaren prekursorów) sferyczne ziarna proszków mogą być połączone w aglomeraty o zróżnicowanych rozmiarach i kształtach. Niestety, stosunkowo niewiele jest informacji w literaturze dotyczących porównania spiekalności podobnych pod względem składu i rozmiaru ziaren proszków o różnych morfologiach.

Jednym z nielicznych przykładów jest poświęcona proszkom tlenku itru publikacja Duponta *et al.* [106]. Praca ta w kompleksowy sposób przedstawia zależność gęstości i rozmiaru ziaren w ceramikach Y_2O_3 spiekanych w tych samych warunkach, lecz przy zastosowaniu proszków o zróżnicowanych kształtach ziaren (proszki kuliste, o kształtach typu „róza pustyni”, małe i grube płytki, cienkie zaglomerowane płytki, igły). Wymienieni autorzy tłumaczą różnice w sposobie spiekania proszków o różnych kształtach odmiennymi mechanizmami mającymi miejsce podczas procesu. W zależności od kształtu proszków proponują podział procesu spiekania na (rys. 2.9):

- 1) w przypadku cząstek kulistych częściowo pokrywające się dwa etapy, tj. zagęszczanie i rozrost ziaren,
- 2) w przypadku ziaren kulistych połączonych w wydłużone cząstki postulują dodatkowy proces, poprzedzający zagęszczanie, którym jest reorganizacja cząstek,
- 3) dla cząstek o nieregularnym, płytkowym kształcie, proponują wprowadzenie wstępnego etapu, podczas którego następuje zmiana kształtu ziaren na zbliżony do kulistego.



Rys. 2.9. Schematyczne przedstawienie procesu spiekania cząstek o kształcie a) kulistym, b) wydłużonym, c) płytkowym [106]

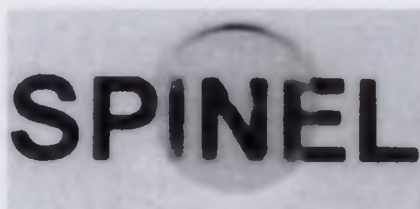
Dodatkowe etapy, które następują przed rozpoczęciem zagęszczania się układu, wg [103] rzutują na gęstość końcową osiąganą przy zachowaniu identycznych warunków spiekania jak również na finalny rozmiar ziarna. Zgodnie z oczekiwaniami, największą gęstość oraz największy rozmiar ziarna uzyskały tworzywa wytworzone na bazie proszków kulistych.

W pracy Duponta osiągnięto dobrą korelację pomiędzy wynikami doświadczalnymi a wynikającymi z teoretycznych rozważań [106]. Niestety, w literaturze brak jest szerszych informacji dotyczących spiekania innych rodzajów proszków o zróżnicowanych kształtach. Nie można więc stwierdzić, czy zaproponowane schematy zachowań stosują się również do innych typów proszków. W rozdziale 4. niniejszej pracy opisane będą wyniki badań nad spiekalnością proszków spinelu glinowo-magnezowego o kulistych oraz wydłużonych cząstkach.

2.2.2. Spiekanie swobodne

Za pierwszą pracę dotyczącą spiekania swobodnego spinelu glinowo-magnezowego można uznać opublikowany w 1969 roku artykuł Brattona [107]. W kolejnych latach ukazał się szereg prac dotyczących tego zagadnienia jednak osiągnane przez autorów gęstości materiałów spiekanych swobodnie były w większości przypadków znacznie niższe od gęstości teoretycznej [1].

W literaturze odnaleźć można zaledwie kilka przykładów wytworzenia przeświecalnych ceramiek $MgAl_2O_4$ przy wykorzystaniu spiekania swobodnego [57,59]. W każdym z tych przypadków podkreślona jest decydująca rola właściwości zastosowanych proszków na spiekanie. Najbardziej interesujący wydaje się być wspomniany już wcześniej wynik Li *et al.* [57], którzy wytworzyli przeświecalne tworzywo spinelowe na drodze spiekania swobodnego w próżni wykorzystując proszek własnej produkcji (rys. 2.10).



Rys. 2.10. Zdjęcie przeświecalnej próbki otrzymanej przez Li *et al.* na drodze swobodnego spiekania proszków w próżni w temperaturze 1750°C [57]

Proszek ten uzyskany był metodą współstrącania soli nieorganicznych za pomocą kwaśnego węgla amonu (AHC) i prażenia. Niestety autorzy [57] nie podali wartości transmisji, jaką uzyskała otrzymana przez nich ceramika $MgAl_2O_4$. Ponadto ich praca

pozostawiła pewne wątpliwości, co do przyczyn lepszej spiekalności proszków strączanych AHC a także mechanizmów, które mają miejsce podczas współstrącenia prekursorów i ich przemianie termicznej w proszek spinelu glinowo-magnezowego. Zagadnienia te badane były w niniejszej pracy, a wyniki przeprowadzonych badań przedstawiono w rozdziałach 4.2.-4.5.

2.2.3. Spiekanie spinelu glinowo-magnezowego z zastosowaniem ciśnienia zewnętrznego

W przypadku materiałów, które trudno jest zagęścić przy użyciu klasycznego spiekania swobodnego oraz gdy wymagane są bardzo wysokie końcowe gęstości spieków (np. w przypadku tworzyw przeświecalnych) wykorzystywane są metody spiekania, które polegają na jednoczesnym zastosowaniu podwyższonej temperatury i ciśnienia. Ciśnienie zewnętrzne zwiększa siłę napędową procesu spiekania, co można przedstawić zależnością:

$$\sigma_s = \frac{\gamma'}{x'} + \sigma_a \quad (13)$$

gdzie: σ_s – całkowite ciśnienie spiekania, σ_a – ciśnienie zewnętrzne, γ' – napięcie powierzchniowe, x' – promień poru [108].

Stosowane podczas spiekania ciśnienie może wahać się od niskiego (<100 MPa) w przypadku prasowania na gorąco (HP), poprzez średnie (100 – 500 MPa) w izostatycznym prasowaniu na gorąco (HIP) i prasowaniu na gorąco, aż do wysokiego (>500 MPa) w metodach wysokociśnieniowych takich jak np. zagęszczanie udarowe [108].

Konsekwencją zastosowania ciśnienia podczas spiekania jest obniżenie temperatury niezbędnej do uzyskania tego samego stopnia zagęszczenia materiału. W przypadku zastosowania zewnętrznego ciśnienia, wymagania dotyczące początkowej wielkości porów nie są tak surowe jak w przypadku spiekania swobodnego. Stosowanie ciśnienia powoduje również „zaleczanie” wad mikrostrukturalnych [72]. Techniki te pozwalają na eliminację nawet dużych porów w znacznie krótszym czasie niż w przypadku tradycyjnego spiekania. Zwiększenie szybkości zagęszczania jest związane raczej ze wzrostem siły napędowej tego procesu, niż ze zmianą ruchliwości atomów, dlatego też nie należy się spodziewać przyspieszenia rozrostu ziaren [108]. Tak więc, techniki spiekania pod ciśnieniem pozwalają na uzyskanie tworzyw ceramicznych o mniejszych rozmiarach ziaren i większej gęstości, niż spiekanie swobodne. Za wady metod z grupy spiekania pod ciśnieniem można uznać przede wszystkim wyższy koszt wytwarzania oraz ograniczenie rozmiarów i kształtów wyrobów.

Poniżej przedstawione zostaną metody spiekania pod ciśnieniem najczęściej stosowane przy wytwarzaniu przeświecalnych polikryształów $MgAl_2O_4$, tj. prasowanie na gorąco (*hot pressing*), prasowanie izostatyczne na gorąco (*hot isostatic pressing*), wysokociśnieniowe prasowanie niskotemperaturowe (*low-temperature high-pressure synthesis*) oraz spiekanie wspomagane plazmą (*spark plasma sintering*).

2.2.3.1. Prasowanie na gorąco

Najpopularniejszą metodą spiekania przezroczystych, polikrystalicznych tworzyw spinelowych jest prasowanie na gorąco (*hot pressing*, HP) [1]. Metoda ta łączy ze sobą technikę prasowania jednoosiowego z jednoczesnym podgrzaniem formy do temperatury, w której zachodzi już proces spiekania. Stosowane w tej metodzie wartości ciśnienia wahają się w szerokich granicach od kilkudziesięciu MPa aż do ponad 1 GPa [109].

W literaturze można odnaleźć liczne przykłady spiekania ceramiki $MgAl_2O_4$ metodą HP, zarówno bez dodatków ułatwiających spiekanie [110-113], jak i z dodatkami [1, 114-119]. Najlepsze wyniki osiągnięto dotychczas dla spiekania proszków spinelowych z małymi ilościami fluorku litu (0,5-1,5 wag.%). Pomimo faktu, iż prasowanie na gorąco tworzyw spinelowych z tym właśnie dodatkiem prowadzone jest już od lat 80. [114,115], dopiero ostatnie kilka lat przyniosło pierwsze prace dotyczące zjawisk, które zachodzą podczas spiekania $MgAl_2O_4$ z dodatkiem LiF. Niestety, w wielu aspektach prace te zaprzeczają sobie, a rzeczywiste mechanizmy mające miejsce podczas tego procesu nadal pozostają niejasne.

Jak już wcześniej wspomniano, w przypadku otrzymywania ceramicznych tworzyw przeświecalnych powinno się unikać pozostawiania we wnętrzu materiału dodatkowych faz, które mogłyby powodować rozpraszanie światła. Z tego względu zazwyczaj stara się unikać dodatków ułatwiających spiekanie, gdyż ich pozostałości mogą służyć za źródła rozpraszania. Jednak jak wykazała praktyka, trudno jest uzyskać w pełni gęsty spiek $MgAl_2O_4$ bez stosowania tych dodatków. Dlatego też, jeśli decyduje się na zastosowanie LiF do otrzymywania tworzyw spinelowych, należy tak prowadzić proces spiekania, aby przed zamknięciem się porowatości, zdążył on (lub produkty jego reakcji z $MgAl_2O_4$) odparować z tworzywa. Tak więc, aby móc zaplanować przebieg spiekania w sposób, który umożliwiłby wykorzystanie w pełni korzyści płynących z obecności LiF podczas spiekania a jednocześnie usunięcie go z materiału przed zamknięciem się porowatości, konieczne jest dokładne poznanie procesów zachodzących w układzie LiF- $MgAl_2O_4$ podczas ogrzewania. Niedawno ukazało się kilka prac, które ukierunkowane były na badanie reakcji pomiędzy LiF a $MgAl_2O_4$ [116-119].

Pierwszą pracą, która poświęcona była temu zagadnieniu jest opublikowany w 2005 roku artykuł Villalobos *et al.* [116]. Jego autorzy badali prasowanie na gorąco mieszanin

MgAl₂O₄ z różnym udziałem dodatku LiF. Zauważyli oni, że zwiększenie jego ilości powoduje wzrost udziału obszarów nieprzezroczystych (Rys. 2.11), co tłumaczyli faktem, że miejsca te składają się ze stosunkowo drobnych (300 nm-500 nm), niespieczonych ziaren i mają inny stosunek molowy Al/Mg niż pozostała część próbek. Zmierzony metodą EDS w obszarach nieprzezroczystych stosunek molowy glinu do magnezu wynosił 1. Na tej podstawie wysunięta została przez Villalobos *et al.* teza, że LiF nie reaguje z powierzchnią ziaren MgAl₂O₄ (jak powszechnie się uważa), lecz reaguje z Al₂O₃ pozostawiając miejsca bogate w MgO.

Attempts to modify the Czochralski growth procedure to minimize Ti³⁺ · Ti⁴⁺ pair formation have been unsuccessful. Instead, annealing treatments involving crystal growth have been developed to minimize the level of Ti³⁺ · Ti⁴⁺ pair defects [11], [14]. The postgrowth treatment is a high-temperature annealing of as-grown material under a hydrogen atmosphere of hydrogen gas to convert Ti³⁺ · Ti⁴⁺ pair formation of additional scattering centers or precipitates in the

a) b) c)

Rys. 2.11. Zdjęcia próbek MgAl₂O₄ spiekanych z a) 0,5 wag.%, b) 2 wag.% i c) 10 wag.% dodatku LiF [116]

Aby to udowodnić autorzy [116] wykonali próby wygrzewania w 950°C mieszaniny proszku spinelowego z bardzo wysokim udziałem LiF (50 wag.%). Wyniki XRD pokazały, że obok spinelu po wygrzaniu w próbkach pojawiły się fazy LiAlO₂ i MgO. Po przeprowadzeniu podobnego eksperymentu dla mieszaniny Al₂O₃ z LiF również odnotowano obecność LiAlO₂. Po wygrzaniu mieszaniny MgO z LiF analiza rentgenowska nie wykazała powstania żadnej nowej fazy. Villalobos *et al* zaproponowali, że rozpraszanie światła w obszarach nieprzezroczystych związane jest z obecnością porów w miejscach bogatych w tlenek magnezu, gdyż jest on trudniej spiekalny niż spinel [116]. Ponadto w miejscach tych przypuszczalnie pozostaje LiAlO₂. Według Villalobos losowość położenia „białych” obszarów wynika z niejednorodności mieszanin uzyskanych na drodze mechanicznego mieszania.

Późniejsze prace Rozenburga *et al.* potwierdziły istnienie LiAlO₂ po spiekaniu mieszanin proszków spinelowych z dużym udziałem LiF [117]. Jednak, jak wykazały badania Reimanisa i Kleebe [119] dla mieszanin o mniejszym udziale tego dodatku (a więc w sytuacjach typowych dla spiekania metodą HP), nie występuje LiAlO₂ czy też Li₂Al₄O₇, co jest w sprzeczności z zaproponowanymi w pracy Villalobos *et al.* [116] mechanizmami zagęszczania podczas procesu prasowania na gorąco bazującymi na założeniu selektywnej reakcji LiF z Al₂O₃.

Opublikowana w 2008 roku praca Rozenburga *et al.* [118] w kompleksowy sposób przedstawia kinetykę spiekania pod ciśnieniem spinelu glinowo-magnezowego zarówno bez dodatku, jak i z małą ilością (0,5 wag% i 1 wag.%) fluorku litu. Proces spiekania pod

ciśnieniem proszków $MgAl_2O_4$ z LiF podzielono na etapy i zaproponowano najkorzystniejszy według autorów przebieg krzywej spiekania. Rozenburg *et al.* [118] proponują szybki proces ogrzewania próbki do temperatury nieznacznie powyżej temperatury topnienia LiF ($845^\circ C$) bez przykładania ciśnienia. Następnie, po kilkuminutowym przetrzymaniu w tej temperaturze, zarówno ciśnienie, jak i temperatura powinny być zwiększane, tak aby maksymalna wartość ciśnienia została osiągnięta dla temperatury ok. $1200^\circ C$. Według pracy [118] taki schemat jest kluczem do uzyskania dobrej przeświecalności uzyskanych wyrobów. W kolejnym etapie, utrzymując ciśnienie na maksymalnym poziomie (33 MPa) temperatura jest zwiększana do $1550^\circ C$. Ostatni etap spiekania to przetrzymanie próbki w tej temperaturze, przy maksymalnym ciśnieniu. Zaproponowany schemat postępowania podczas spiekania proszków $MgAl_2O_4$ z dodatkiem LiF nie znalazł dotychczas potwierdzenia lub zaprzeczenia w literaturze. Zagadnieniu temu poświęcony jest rozdział 4.7. niniejszej pracy.

2.2.3.2. Prasowanie izostatyczne na gorąco

Kolejną metodą spiekania, która bardzo często pojawia się w kontekście wytwarzania przeświecalnych tworzyw ceramicznych jest prasowanie izostatyczne na gorąco (*hot isostatic pressing*, HIP). W przypadku tej techniki prasowany wyrób umieszczany jest w szczelnym pojemniku, który ogrzewany jest elementami oporowymi. Całość układu znajduje się wewnątrz odpornej na wysokie ciśnienia autoklawu, do którego wtłaczany jest gaz wywierający ciśnienie na spiekany wyrób. Stosowane ciśnienia dochodzą do 400 MPa [72]. Istotne jest to, że ciśnienie działa na prasowany wyrób ze wszystkich stron, co daje możliwość wytwarzania spieków o złożonych kształtach.

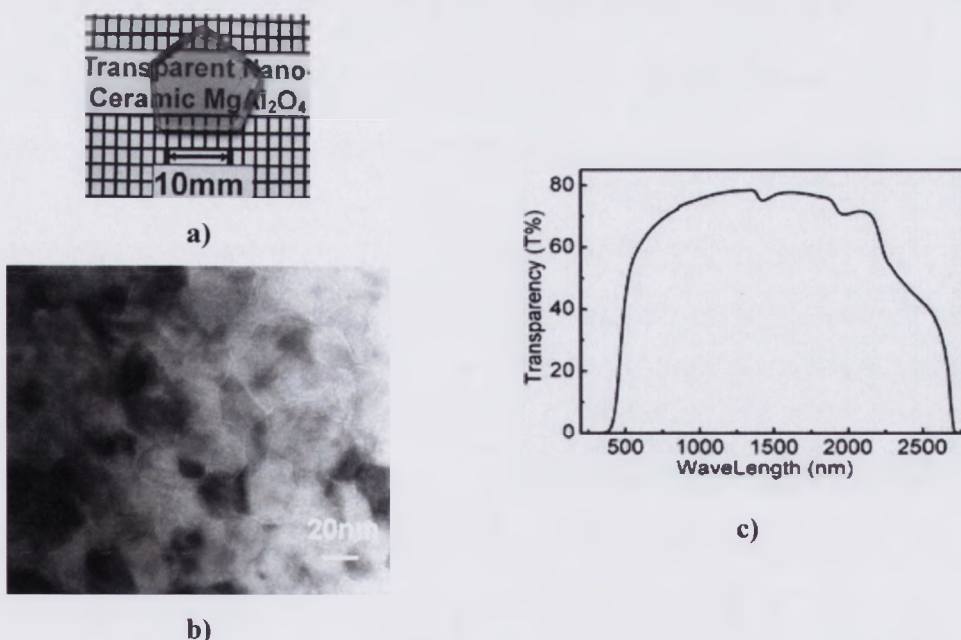
W przypadku przeświecalnych tworzyw spinelowych, najszerzej stosowana wersja tej metody polega na wstępnym spieczeniu wyrobu do stanu charakteryzującego się brakiem porowatości otwartej za pomocą spiekania swobodnego lub metodą HP. Dopiero w drugim etapie wyrób ten poddaje się procesowi spiekania pod ciśnieniem izostatycznym, w rezultacie którego zamknięte pory wyrobu ulegają likwidacji. Przykłady takiego postępowania można odnaleźć w pracach [56,59,120,121]. Dzięki zastosowaniu dodatkowego procesu HIP możliwe jest obniżenie temperatury i czasu wstępnego spiekania, a dzięki temu otrzymanie tworzywa o mniejszym rozmiarze ziarna [56,120]. Technikę tę zastosował Krell [56], co doprowadziło go do uzyskania najlepszego opisanego w literaturze polikrystalicznego spinelu glinowo-magnezowego o transmisji RIT sięgającej 83% i rozmiarze ziarna poniżej mikrona (rys. 2.12).



Rys. 2.12. Zdjęcie próbki MgAl₂O₄ spiekanej swobodnie a następnie dogęszczonej HIP oraz mikrofotografia SEM jej mikrostruktury [56]

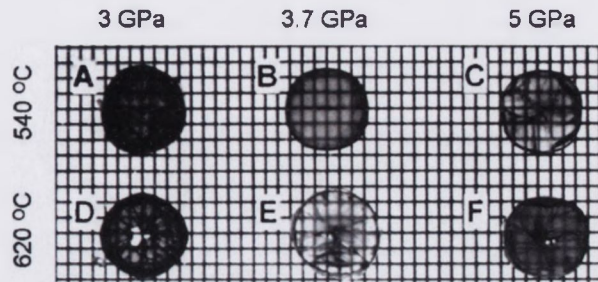
2.2.3.3. Wysokociśnieniowe prasowanie niskotemperaturowe

W 2006 roku Lu *et al.* [122] zaproponowali nową metodę wytwarzania polikrystalicznych, przezroczystych tworzyw spinelowych. Opiera się ona na wykorzystaniu bardzo wysokiego ciśnienia (rzędu kilku GPa) wraz z jednoczesnym ogrzewaniem próbek do temperatury poniżej 1000°C. Metoda ta, nazwana przez nich *Low Temperature High-Pressure Preparation* (LTHPP), pozwala na uzyskanie przezroczystych nanoceramik MgAl₂O₄ o średnim rozmiarze ziarna ok. 40 nm i wartości transmisji sięgającej do 80% (rys. 2.13).



Rys. 2.13. Nanoceramika MgAl₂O₄ otrzymana metodą LTHPP a) fotografia próbki, b) mikrofotografia TEM mikrostruktury ceramiki, c) wykres wartości transmisji w funkcji długości fali świetlnej [123]

Pomimo tak doskonałych wyników, ze względu na wysokie koszty procesu LTHPP, ograniczenia kształtu i rozmiaru próbek wytwarzanych przy tak wysokich ciśnieniach, a także problemy z pękaniem wyrobów (rys. 2.14), metoda ta w obecnej postaci nie jest w stanie konkurować z opisanymi powyżej metodami HP i HIP.



Rys. 2.14. Zdjęcia próbek $MgAl_2O_4$ otrzymanych metodą HPLT [122]

2.2.3.4. Spark plasma sintering

Stosunkowo nową metodą konsolidacji materiałów ceramicznych jest spiekanie wspomagane plazmą (*Spark Plasma Sintering*, SPS) [124]. Metoda ta, w pewnych aspektach podobna jest do prasowania na gorąco. Łączy ona jednoczesne prasowanie jednoosiowe z działaniem podwyższonej temperatury. Główna różnica pomiędzy obiema metodami leży w sposobie generowania wysokiej temperatury w próbce. W metodzie HP oporowy element grzewczy powoduje podwyższenie temperatury w całej komorze pieca. Natomiast w przypadku metody SPS ciepło Joula wydzielane jest bezpośrednio w grafitowej matrycy (a także, w przypadku materiałów przewodzących w próbce) pod wpływem przepływającego przez nią prądu o dużym natężeniu. Mechanizmy, które powodują znacznie lepsze spiekanie się proszków tą metodą w porównaniu do klasycznego HP nie są znane. Postulowane początkowo występowanie wyładowania plazmowego (od którego pochodzi również nazwa metody), okazało się nie mieć miejsca [124]. Jednak bez względu na przyczyny, skuteczność tej metody została potwierdzona dla bardzo wielu materiałów, w tym spinelu glinowo-magnezowego [125-128]. Zaletą techniki SPS, w stosunku do klasycznego prasowania na gorąco i prasowania izostatycznego na gorąco jest znaczne ograniczenie czasu spiekania dzięki możliwości zastosowania bardzo wysokich szybkości wzrostu temperatury (zazwyczaj $\geq 50^\circ\text{C}/\text{min}$) [126]. Metoda ta pozwala również na ograniczenie temperatury spiekania, przy zachowaniu bardzo wysokich gęstości spieków [124]. Obie z wymienionych cech metody SPS sprzyjają otrzymywaniu przeświecalnych materiałów ceramicznych o małym rozmiarze ziarna, co jest szczególnie trudne w przypadku klasycznych technik spiekania.

3. Cel i tezy pracy

Opisane w części literaturowej przykłady wytwarzania ceramicznych tworzyw przeświecalnych, w szczególności spinelu glinowo-magnezowego, miały na celu ukazanie obecnego stanu wiedzy dotyczącego tych zagadnień. Jak wspomniano już wielokrotnie, pomimo dużego zainteresowania tematyką wytwarzania przezroczystego MgAl_2O_4 , nadal wiele pytań i wątpliwości pozostaje bez wyjaśnienia. Dotyczy to zarówno stosunkowo popularnej metody wytwarzania przeświecalnego MgAl_2O_4 jaką jest spiekanie pod ciśnieniem jednoosiowym z dodatkiem LiF, jak i znacznie trudniejszej w praktyce metody spiekania swobodnego nanoproszków spinelu glinowo-magnezowego.

Analiza danych literaturowych oraz przeprowadzone badania wstępne pozwoliły na postawienie następujących tez:

- 1) Rodzaj zastosowanej substancji strącającej oraz warunki procesu współstrącania decydują o morfologii uzyskanych prekursorów spinelu glinowo-magnezowego,
- 2) Kontakt między cząstkami faz składowych prekursorów spinelu glinowo-magnezowego ma związek z jego morfologią i determinuje właściwości finalnego proszku MgAl_2O_4 ,
- 3) Na wartość transmisji i rozmiar ziaren polikrystalicznego tworzywa MgAl_2O_4 wytworzonego na drodze spiekania pod ciśnieniem ma wpływ, obok ilości dodatku LiF, czasu i temperatury spiekania, krzywa spiekania.

Uzasadnienie wyżej wymienionych tez zostanie przedstawione w części badawczej. Tak więc podstawowym celem pracy jest:

- 1) zbadanie wpływu parametrów procesu współstrącania na właściwości uzyskanych prekursorów proszków spinelu glinowo-magnezowego,
- 2) określenie procesów zachodzących podczas tworzenia prekursorów proszków spinelowych metodą współstrącania oraz ich termicznej przemiany w nanokrystaliczny MgAl_2O_4
- 3) zbadanie wpływu warunków spiekania pod ciśnieniem proszków MgAl_2O_4 na ich mikrostrukturę i mierzoną wartość transmisji.

4. Opis eksperymentu i wyniki pracy

Jak powszechnie wiadomo, na właściwości tworzywa ceramicznego ma wpływ każdy z etapów jego wytwarzania: preparatyka proszków, formowanie, spiekanie i obróbka końcowa po spiekaniu. Ich właściwy dobór jest niezbędny do uzyskania ceramiki o wysokiej gęstości. Niniejsza praca koncentruje się na dwóch spośród wymienionych etapów, tj. preparatyce proszków spinelu glinowo-magnezowego metodą współstrącania oraz ich spiekaniu.

Zagadnienia przedstawione w niniejszej pracy można podzielić na cztery podstawowe grupy:

- 1) Analiza wpływu parametrów procesu współstrącania na właściwości uzyskanych prekursorów $MgAl_2O_4$ a także proszków spinelowych uzyskanych po ich prażeniu. W ramach tego zagadnienia badano wpływ: rodzaju czynnika strącającego (zasada amonowa, kwaśny węglan amonu, octan amonu), rodzaju zastosowanych soli glinu i magnezu (siarczany, chlorki, azotany) oraz temperatury procesu strącania na morfologię i skład fazowy prekursorów a następnie kształt i rozmiar ziaren, stopień aglomeracji i spiekalność finalnych proszków spinelowych (rozdziały 4.2, 4.4 i 4.5).
- 2) Badanie zjawisk zachodzących podczas współstrącania prekursorów spinelu glinowo-magnezowego kwaśnym węglanem amonu (AHC) oraz mechanizmu tworzenia się $MgAl_2O_4$ podczas ich wygrzewania (rozdział 4.3).
- 3) Opracowanie modyfikacji procesu współstrącania AHC, która pozwala na uzyskanie nanoproszków $MgAl_2O_4$ o wysokiej spiekalności (rozdział 4.6).
- 4) Określenie wpływu przebiegu procesu spiekania spinelu glinowo-magnezowego pod ciśnieniem jednoosiowym (HP) na właściwości uzyskanych spieków (rozdział 4.7).

4.1. Metody badań zastosowane w pracy

4.1.1. Charakterystyka prekursorów i proszków spinelowych

Do preparatyki proszków wykorzystano handlowo dostępne surowce o wysokiej czystości (poziom czystości każdego z surowców sygnalizowany jest w tekście, w większości stosowano odczynniki 4N). Dla uniknięcia pomyłek związanych z potencjalnym zanieczyszczeniem materiałów, wszystkie surowce analizowano za pomocą spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem plazmowym (ICP-OES, Yobin).

Stężenie roztworów przygotowanych do strącania kontrolowane było każdorazowo poprzez analizę miareczkową i/lub wagową. Po strączeniu, w celu kontroli stechiometrii oraz czystości otrzymanych proszków każda nowa partia otrzymanych prekursorów była ponownie badana metodą ICP-OES.

Najważniejszymi kontrolowanymi parametrami proszków były skład fazowy, rozmiar i kształt ziaren oraz stopień ich aglomeracji. Pierwszy z tych parametrów wyznaczany był na podstawie dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD), natomiast kolejne określano dzięki obserwacjom mikroskopowym (SEM i TEM) oraz pomiarom powierzchni właściwej proszków (BET). Wykonano również pomiary granulometryczne wielkości aglomeratów w proszkach. W celu dokładniejszej analizy składu prekursorów, a w szczególności sprawdzenia czy występuje zjawisko heteroaglomeracji lub tworzenie cząstek typu „core-shell” zastosowano spektrometrię fotoelektronów XPS. Wykonano również pomiary potencjału ζ zawiesin prekursorów.

Zjawiska zachodzące podczas ogrzewania prekursorów oraz ich przemiany w spinel glinowo-magnezowy śledzono przy użyciu termogravimetrii i różnicowej analizy termicznej (TG-DTA) połączonymi ze spektrometrią masową (MS) produktów rozkładu, wysokotemperaturowych pomiarów HT-XRD oraz wysokotemperaturowego pomiaru spektroskopowego w podczerwieni metodą DRS. Krótką charakterystykę zastosowanych metod i urządzeń przedstawiono poniżej.

Dyfraktometria rentgenowska

Skład fazowy proszków oraz rozmiar przeciętny krystalitów określano przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego typu **D-500** firmy **Siemens**. Pomiary wykonano wykorzystując promieniowanie Cu K_α oraz filtr Ni.

Do badań rozkładu termicznego prekursora MgAl_2O_4 i jego przemian w proszek spinelowy wykorzystano metodę wysokotemperaturowego pomiaru HT-XRD w zakresie od temperatury pokojowej do 500°C w atmosferze helu przy użyciu dyfraktometru **D5005** firmy **Siemens**, z detektorem pozycyjnym INEL CPS 120, oraz laboratoryjną kamerą xrd [129] (Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa).

Do obliczenia średniego rozmiaru krystalitów wykorzystano wzór Scherrera:

$$D_{hkl} = K \cdot \lambda / \beta \cos \theta \text{ [nm]} \quad (14)$$

gdzie: β – szerokość połówkowa refleksu, λ – długość fali użytego promieniowania, K – stała, θ – kąt odbłyску

Obserwacje mikroskopowe

Proszki obserwowano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) przy użyciu mikroskopu **LEO1530** firmy **Zeiss** (Instytut Wysokich Ciśnień UNIPRESS). W tym celu

niewielką ilość proszku nanoszono na przewodzącą taśmę węglową a następnie preparat pokrywano cienką warstwą węgla.

Morfologię proszków spinelowych badano również przy wykorzystaniu mikroskopii transmisyjnej, mikroskop **JEOL JEM 3010** (Politechnika Warszawska, WIM). Preparat do obserwacji przygotowywano w postaci zawiesiny badanego proszku w alkoholu etylowym o bardzo małym udziale cząstek stałych. Kroplę zawiesiny po wcześniejszym mieszaniu i dezintegracji ultradźwiękowej nanoszono na porowatą cienką warstwę węglową.

Powierzchnia właściwa proszku (BET)

Powierzchnię właściwą proszków wyznaczano metodą izotermy adsorpcji fizycznej BET przy użyciu urządzenia **Sorpty 1750** firmy **Carlo Erba Instruments** (Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, WIMIC) pozwalającego na jednopunktowe wyznaczenie powierzchni właściwej przy ciśnieniu względnym $P/P_0 = 0,3$. Jako adsorbentu używano azotu. Na podstawie uzyskanych wyników pomiarowych oszacowywano rozmiar cząsteczek proszków stosując poniższą zależność:

$$d_{\text{BET}} = 6000/(\rho \cdot S_w) \quad [\text{nm}] \quad (15)$$

gdzie: ρ – gęstość rzeczywista materiału [g/cm^3], S_w – powierzchnia właściwa proszku [m^2/g]

Granulometria

W celu oszacowania rozmiarów aglomeratów w wytworzonych proszkach wykorzystano komputerowy analizator obrazu **Clemex Vision**. Pole widzianych obiektów traktowane było jako pole koła i służyło do obliczenia średnicy kołowej. Dla uzyskania dobrze rozproszonych cząstek na powierzchni szkła, dzięki czemu łatwiejszy i bardziej dokładny był pomiar ich wielkości, zastosowano opisaną poniżej procedurę przygotowania preparatu. Niewielką ilość proszku ($\sim 5 \text{ mm}^3$) umieszczano w rurce o średnicy 1mm. Skierowany prostopadle do niej strumień azotu pod ciśnieniem 2 atmosfer „wysysał” proszek z rurki przez kapilarę, i rozpylał go w walcowej komorze. W połowie wysokości komory znajdowała się elektroda ostrzowa, do której przyłożone było stałe napięcie 5000 V. Drugą elektrodą było szkło przewodzące o potencjale 0 V, na którym osiadał rozpylony proszek. Ze względu na szok mechaniczny spowodowany rozprężaniem się gazu i obecne silne pole elektryczne ładujące cząstki jednoimiennie, osiadały one na szkle bez łączenia się.

Różnicowa analiza termiczna i termogravimetria

W celu określenia przemian zachodzących podczas wygrzewania proszków wykonano pomiary DTA-TG w atmosferze helu oraz powietrza za pomocą urządzenia typu **SDT 2960** firmy **TA Instruments** połączonego ze spektrometrem masowym **QMS Thermostar** firmy **Balzars**

(Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, WIMIC). Metoda ta, dzięki jednoczesnej obserwacji charakteru zachodzących przemian termicznych (DTA), zmian masy (TG) oraz składu lotnych produktów rozkładu (MS) pozwala na pełniejszą interpretację zjawisk, które mają miejsce podczas ogrzewania materiału. Ma to szczególne znaczenie, gdy analizowane są mieszaniny związków o bardziej skomplikowanym składzie, których rozkład przebiega wieloetapowo, co ma to miejsce w przypadku badanych w tej pracy prekursorów $MgAl_2O_4$.

Pomiary potencjału dzeta

Pomiary potencjału ζ w zawiesinach wodnych proszków wykonano przy wykorzystaniu urządzenia **Nanosizer-ZS firmy Malvern Instruments** (Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, WIMIC). Zawiesiny o stężeniu umożliwiającym przeprowadzenie pomiaru mieszano i poddawano działaniu ultradźwięków. Zmiany pH zawiesin dokonywano przy użyciu rozcieńczonych roztworów kwasu solnego i zasady amonowej.

Pomiary potencjału dzeta w niniejszej pracy wykorzystano do pośredniej analizy składu powierzchniowego cząstek w prekursorach spinelu-glinowo magnezowego.

Spektroskopia fotoelektronów

Współstrącone prekursory spinelu glinowo-magnezowego poddano powierzchniowej analizie składu chemicznego (głębokością wnikania ok. 10 nm) wykorzystując wysoko rozdzielczy skaningowy mikroanalizator elektronów **Auger – Microlab 350**, który opcjonalnie wyposażony jest w spektrometr fotoelektronów XPS (Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa). W celu identyfikacji stanu chemicznego poszczególnych składników proszku prekursora zastosowano spektroskopię fotoelektronów (XPS), wykorzystując wysoko rozdzielczy sferyczny analizator energii kinetycznej. Do analizy XPS jako źródło wzbudzenia wykorzystano niemonochromatyczne promieniowanie rentgenowskie o energii $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$ ($Al_{k\alpha}$).

Spektroskopia w podczerwieni

Spektroskopowe pomiary w podczerwieni w temperaturze pokojowej wykonano w oparciu o pastylki przygotowane z mieszaniny KBr z dodatkiem niewielkiej ilości badanych proszków za pomocą spektrometru **Bio-RAD 165** (Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny).

W celu weryfikacji wyników uzyskanych dzięki HT-XRD oraz DTA-TG-MS wykonano dodatkowe wysokotemperaturowe badania spektroskopowe w podczerwieni. Zastosowano technikę rozproszonego odbicia (DRS- Diffuse Reflection Spectroscopy) ze zdolnością rozdzielczą 4 cm^{-1} , w zakresie środkowej podczerwieni, tj. $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$, przy wykorzystaniu przystawki DRS **Praying Mantis firmy Harrick** w spektrometrze **Excalibur firmy Bio-Rad**

(Akademia Górniczo-Hutnicza, WIMIC). Pomiary rejestrowano w atmosferze powietrza w zakresie od temperatury pokojowej do 500°C.

4.1.2. Charakterystyka surowych kształtek

Pastyłki do spiekania przygotowano z badanych proszków metodą prasowania. Najpierw prasowano je jednoosiowo pod ciśnieniem ok. 10 MPa, a następnie dogęszczano izostatycznie ciśnieniem 120 MPa. Na tym etapie najważniejszymi parametrami był pomiar gęstości względnej i rozkład wielkości porów. Gęstość surowych kształtek obliczano na podstawie objętości i masy próbek. Rozkład wielkości porów oznaczano metodą **porozymetrii rtęciowej** wykorzystując **Porosimeter 2000** firmy **Carlo Erba Instruments** lub **Poremaster 60** firmy **Quantachrome Instruments** (Akademia Górniczo-Hutnicza, WIMIC).

4.1.3. Charakterystyka spieków

Mikrostrukturę wytworzonych ceramiek badano przy użyciu mikroskopii optycznej (**Axiovert 40** firmy **Zeiss**), mikroskopii skaningowej SEM (mikroskop **LEO1530** firmy **Zeiss**, Instytut Wysokich Ciśnień UNIPRESS) oraz TEM (mikroskop **JEOL JEM 3010**, Politechnika Warszawska, WIM). Przy użyciu mikroskopii SEM obserwowano zarówno powierzchnie polerowanych próbek, jak i ich przelamy. Do obserwacji SEM próbki napyłano cienką warstwą węgla. Przygotowanie próbek do obserwacji TEM obejmowało: wycinanie krążków o średnicy 3 mm, szlifowanie do grubości 100 µm, dimplowanie (precyzyjne polerowanie mechaniczne) do grubości 20 µm i pocienianie jonowe aż do uzyskania perforacji. Ze względu na nieprzewodzący charakter badanych próbek i tu zastosowano jednostronne napyłanie węglem. Do pomiaru wielkości ziaren w spiekach próbki polerowano a następnie trawiono termicznie (1450°C/1h, powietrze) w celu uwidocznienia granic ziarnowych. Rozkład wielkości ziaren obliczano korzystając z komputerowego analizatora **CLEMEX**.

Badania transmisji wytworzonych ceramiek wykonywano na próbkach dwustronnie polerowanych o grubości 1 mm. Pomiar w zakresie podczerwieni dokonano za pomocą spektrofotometru **Fouriera IFS113v** firmy **Bruker**, natomiast w zakresie światła widzialnego za pomocą spektrofotometru **VARIAN CARY 500**.

4.2. Określenie wpływu rodzaju czynnika strącającego na właściwości proszków

4.2.1. Procedura procesu współstrącania zasadą amonową, kwaśnym węglanem amonu i octanem amonu

Proszki spinelu glinowo-magnezowego otrzymywano metodą współstrącania. Procesy współstrącania prowadzono używając trzech różnych czynników strącających: zasady amonowej, kwaśnego węglanu amonu oraz octanu amonu. Do przeprowadzenia reakcji stosowano azotany glinu i magnezu ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) o czystości 99,99% produkcji Auer Remy GmbH (Niemcy) oraz kwaśny węglan amonu (NH_4HCO_3), 30% wodę amoniakalną (NH_4OH) i octan amonu ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) o czystości cz.d.a. produkcji Polskich Odczynników Chemicznych. Z azotanu magnezu i glinu przygotowano roztwory o stężeniu molowym odpowiednio 0,075 M i 0,15 M.

Proces współstrącania wodą amoniakalną prowadzono w temperaturze pokojowej. Mieszaninę roztworów azotanów magnezu i glinu stopniowo wkraplano (szybkość ok. 7 ml/min) do intensywnie mieszanego roztworu NH_4OH (pH=10). Podczas procesu kontrolowano pH zawiesiny (pH=10). Dla utrzymania pH na stałym poziomie do zawiesiny stopniowo dodawano zasady amonowej. W wyniku otrzymano żel, który przemywano alkoholem etylowym i suszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 70°C. Po wysuszeniu prekursor miał postać twardych, trudnych do rozbicia w móżdziejku grudek. Po rozdrobnieniu proszek prażony był w powietrzu w temperaturze 1100°C.

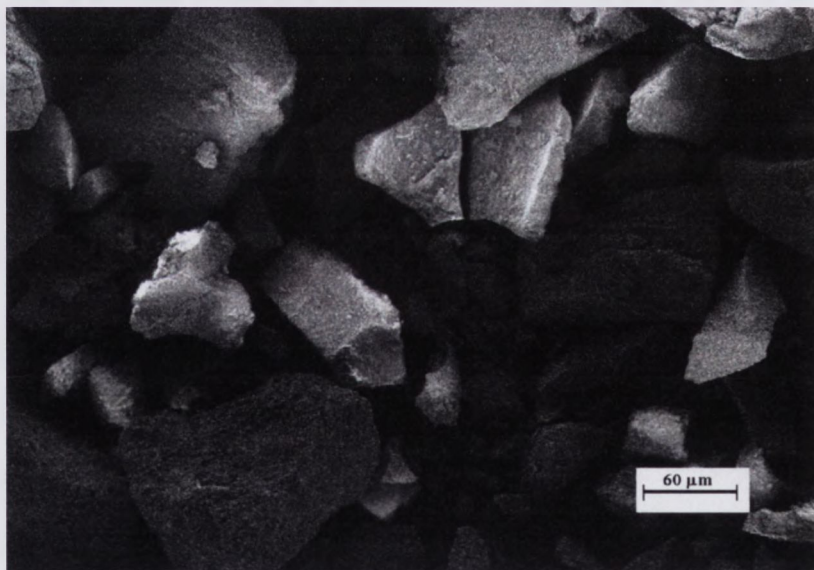
Podobnie jak w przypadku strącania NH_4OH , w procesie strącania kwaśnym węglanem amonu, mieszaninę wodnych roztworów soli magnezu i glinu stopniowo wkraplano do intensywnie mieszanego roztworu kwaśnego węglanu amonu. Proces prowadzono w temperaturze 50°C i przy pH=9,8. Uzyskane żele poddawano starzeniu w temperaturze 50°C przez 17 h w suszarce laboratoryjnej. Następnie płukano je wodą amoniakalną poprzez dekantację. W końcowym etapie płukania proszki odwirowywano, ponownie przemywano alkoholem etylowym a następnie suszono w temperaturze pokojowej. Po wysuszeniu uzyskano miękkie, puszyste proszki prekursora. Proszek ten prażono w powietrzu w temperaturze 1100°C.

Octany glinu i magnezu są łatwo rozpuszczalne w wodzie. W przypadku zatem zastosowania octanu amonu do strącania soli glinu i magnezu konieczne było użycie innego rozpuszczalnika niż woda. Korzystając z doświadczeń Park *et al.* [130] do tego celu wybrano aceton. Wodne roztwory azotanów glinu i magnezu mieszano z roztworem octanu amonu uzyskując w efekcie przezroczystą ciecz. Następnie stopniowo dodawano do niej aceton, w

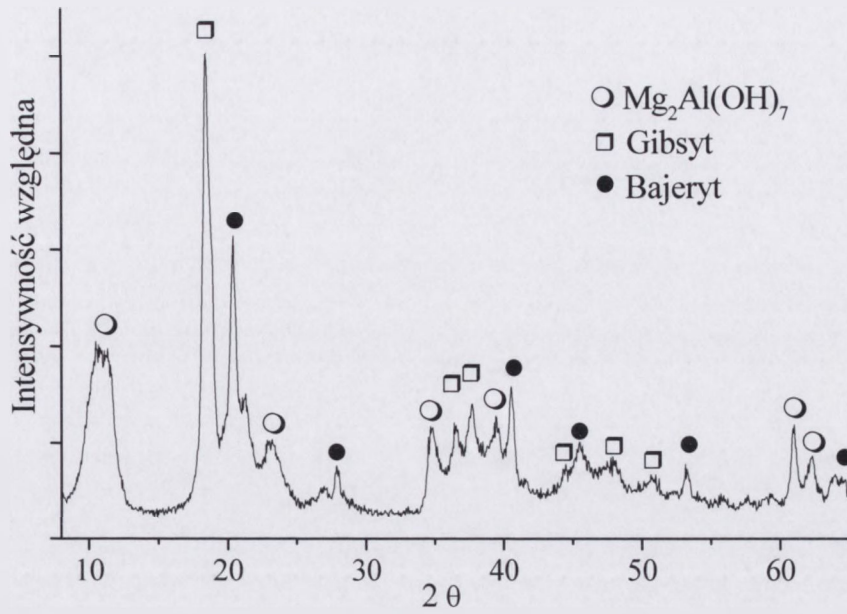
wyniku czego wytrącał się żel. Tak uzyskany żel odfiltrowywano, a następnie suszono w temperaturze pokojowej. Po wysuszeniu otrzymano półprzezroczysty, twardy, trudny do rozbicia materiał. Rozdrabniano go w moździerzu agatowym, a następnie prażono w powietrzu w temperaturze 1100°C.

4.2.2. Właściwości proszków spinelowych uzyskanych na drodze współstrącania różnymi czynnikami strącającymi

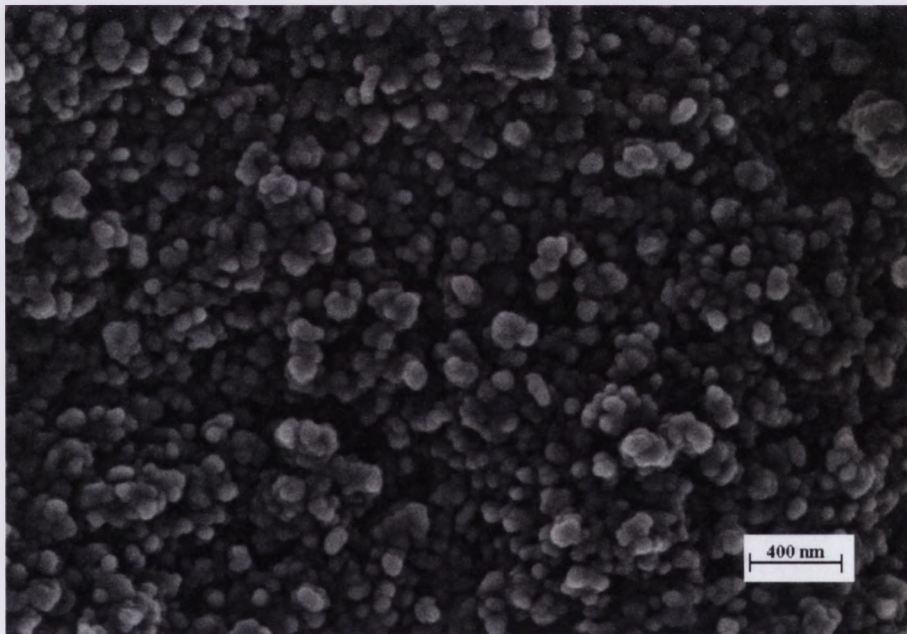
W wyniku strącania azotanów glinu i magnezu zasadą amonową otrzymano twardy i po wysuszeniu zwarty prekursor (rys. 4.1). Analiza rentgenowska wykazała obecność mieszaniny faz: α - $\text{Al}(\text{OH})_3$ – gipsytu, β - $\text{Al}(\text{OH})_3$ – bajerytu oraz mieszanego wodorotlenku glinowo-magnezowego o stosunku molowym Mg:Al równym 2:1 (rys. 4.2.), co pozostaje w zgodzie z obserwacjami autorów prac dotyczących współstrącania soli Mg i Al [131-133]. Po prażeniu wytworzonego prekursora w temperaturze 1100°C z dwugodzinnym czasem przetrzymania w temperaturze kalcynacji uzyskano proszek spinelu glinowo-magnezowego, którego mikrofotografię SEM przedstawia rys. 4.3.



Rys. 4.1. Mikrofotografia SEM prekursora proszku MgAl_2O_4 współstrąconego za pomocą zasady amonowej

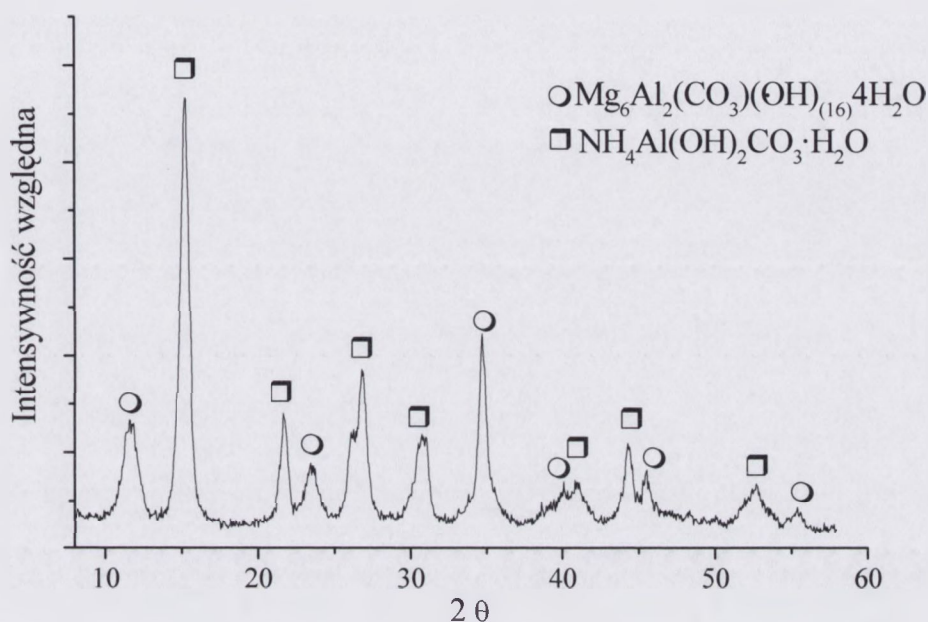


Rys. 4.2. Dyfraktogram rentgenowski prekursora proszku spinelowego współstrąconego zasadą amonową



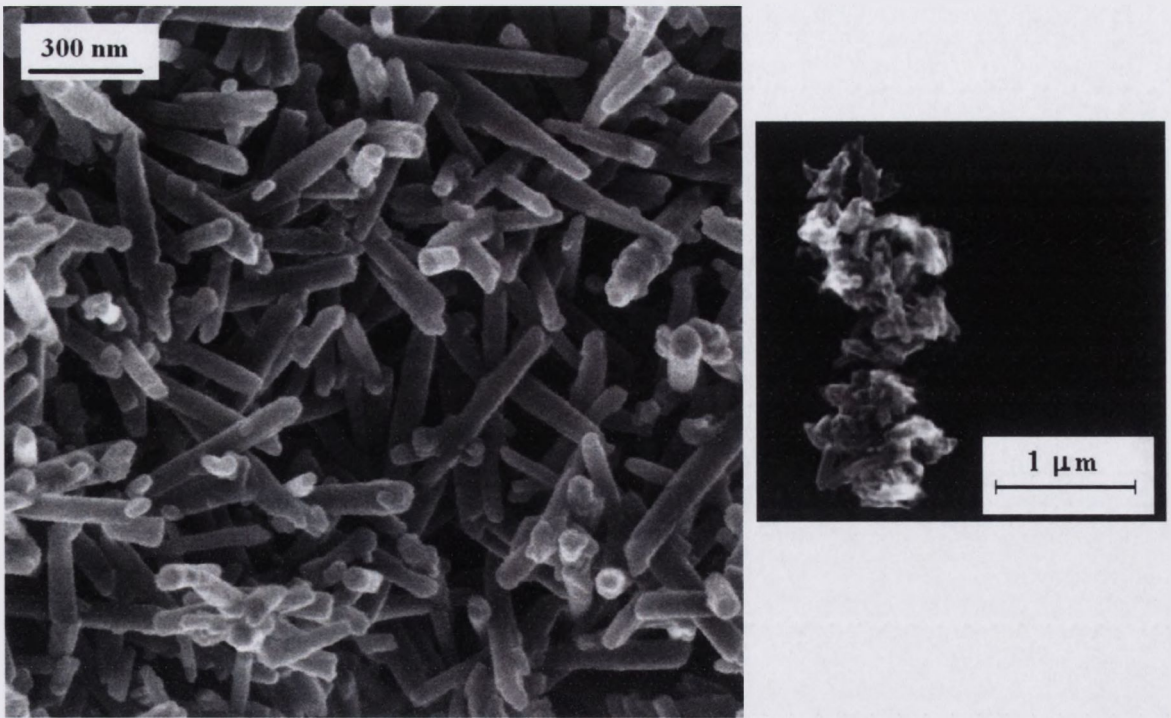
Rys. 4.3. Mikrofotografia SEM proszku $MgAl_2O_4$ współstrąconego zasadą amonową i prażonego w powietrzu w temperaturze $1100^{\circ}C/2h$

W przypadku strącania azotanów magnezu i glinu kwaśnym węglanem amonu uzyskano bardzo puszysty proszek, którego rozwinięcie powierzchni wyniosło $389 \text{ m}^2/\text{g}$. Zgodnie z analizą rentgenowską składał się on z dwóch krystalicznych faz: $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (dawsonitu amonowego) i $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (hydrotalitu) (rys. 4.4).

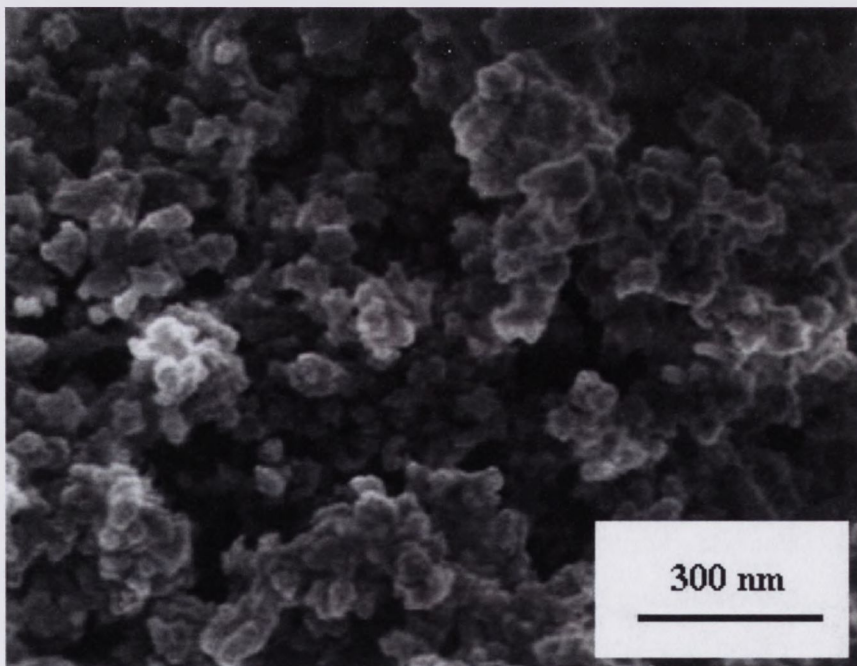


Rys. 4.4. Dyfraktogram rentgenowski prekursora proszku spinelowego współstrąconego kwaśnym węglanem amonu

Obserwacje SEM wykazały, że w proszku tym występowały dwa rodzaje cząstek (w przybliżeniu kuliste i wydłużone) skupiające się w luźne aglomeraty o niewielkich rozmiarach (rys. 4.5). Morfologia uzyskanego prekursora jest zbliżona do opisanej przez Li *et al.* w pracach [97,98], jednocześnie będąc w sprzeczności z pokrojem ziaren prekursora o identycznym składzie fazowym zaprezentowanym przez tę samą grupę badawczą w [57]. Po prażeniu w powietrzu w temperaturze $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$ prekursor spinelowy współstrącony kwaśnym węglanem amonu uległ przemianom w drobnoziarnisty proszek MgAl_2O_4 (rys. 4.6). Podobnie jak w przypadku pracy [98] w proszku tym widoczne są zarówno pojedyncze kuliste ziarna proszku, jak i cząstki skupiające się w kształty zbliżone do wydłużonych ziaren prekursora.

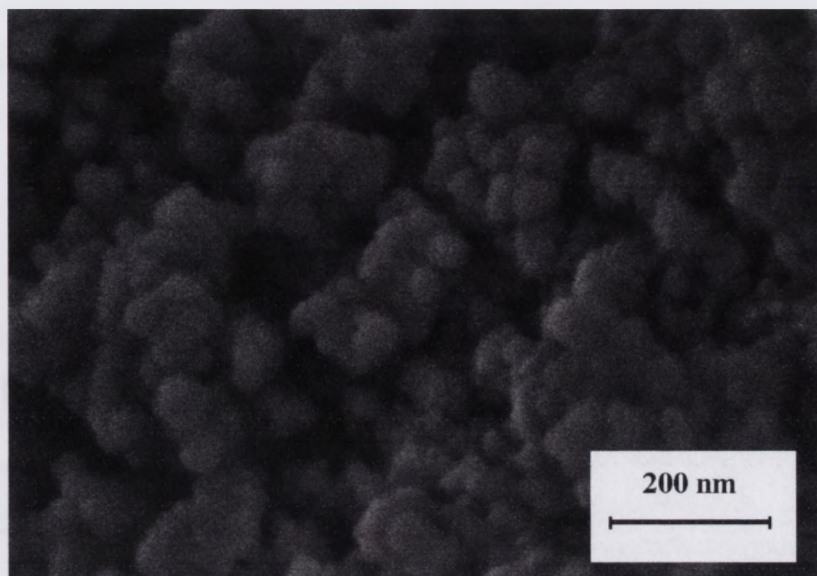


Rys. 4.5. Mikrofotografie SEM prekursora proszku $MgAl_2O_4$ współstrąconego kwaśnym węglanem amonu



Rys. 4.6. Mikrofotografia SEM proszku $MgAl_2O_4$ współstrąconego kwaśnym węglanem amonu i prażonego w powietrzu w temperaturze $1100^{\circ}C/2h$

Prekursor wytworzony przy zastosowaniu octanu amonu jako czynnika strącającego, w odróżnieniu do opisanych powyżej prekursorów strączanych zasadą amonową lub kwaśnym węglanem amonu, był amorficzny. Po prażeniu w warunkach identycznych jak pozostałe, również przekształcił się w spinel glinowo-magnezowy o małym rozmiarze ziarna (rys. 4.7).



Rys. 4.7. Mikrofotografia SEM proszku $MgAl_2O_4$ współstrąconego octanem amonu i prażonego w powietrzu w temperaturze $1100^\circ C/2h$

Z każdego z uzyskanych proszków $MgAl_2O_4$, bez żadnych dodatkowych operacji wstępnych (mielenie, granulowanie) wykonano próbki do spiekania. Proszki prasowano jednoosiowo w formie stalowej o średnicy 20 mm pod ciśnieniem 10 MPa i dogęszczano izostatycznie pod ciśnieniem 120 MPa. Następnie spiekano je swobodnie w piecu próżniowym Balzers, w temperaturze $1750^\circ C$ z dwugodzinnym przetrzymaniem w temperaturze spiekania. W efekcie uzyskano ceramiki spinelowe o bardzo zróżnicowanej gęstości. Najwyższe gęstości uzyskała ceramika wykonana z proszku strącanego kwaśnym węglanem amonu osiągając gęstość względną $98,63 \pm 0,15\%$ gęstości teoretycznej ($3,58 \text{ g/cm}^3$). Zdecydowanie niższą gęstość osiągnęły próbki wykonane z proszków strączanych zasadą amonową i octanem amonu, odpowiednio $91,1 \pm 0,46\%$ oraz $92,63 \pm 0,42\%$ gęstości teoretycznej. Pomimo iż proszek strączony octanem amonu okazał się być nieznacznie lepiej spiekalny niż strączony NH_4OH , ze względu jednak na bardzo dużą pracochłonność i stosunkowo wysoki koszt otrzymania (powodowany głównie koniecznością stosowania dużych ilości acetonu) zrezygnowano z dalszych badań nad tym czynnikiem strącającym. Dalsze badania skoncentrowano głównie na proszkach strączanych wodą amoniakalną i kwaśnym węglanem amonu.

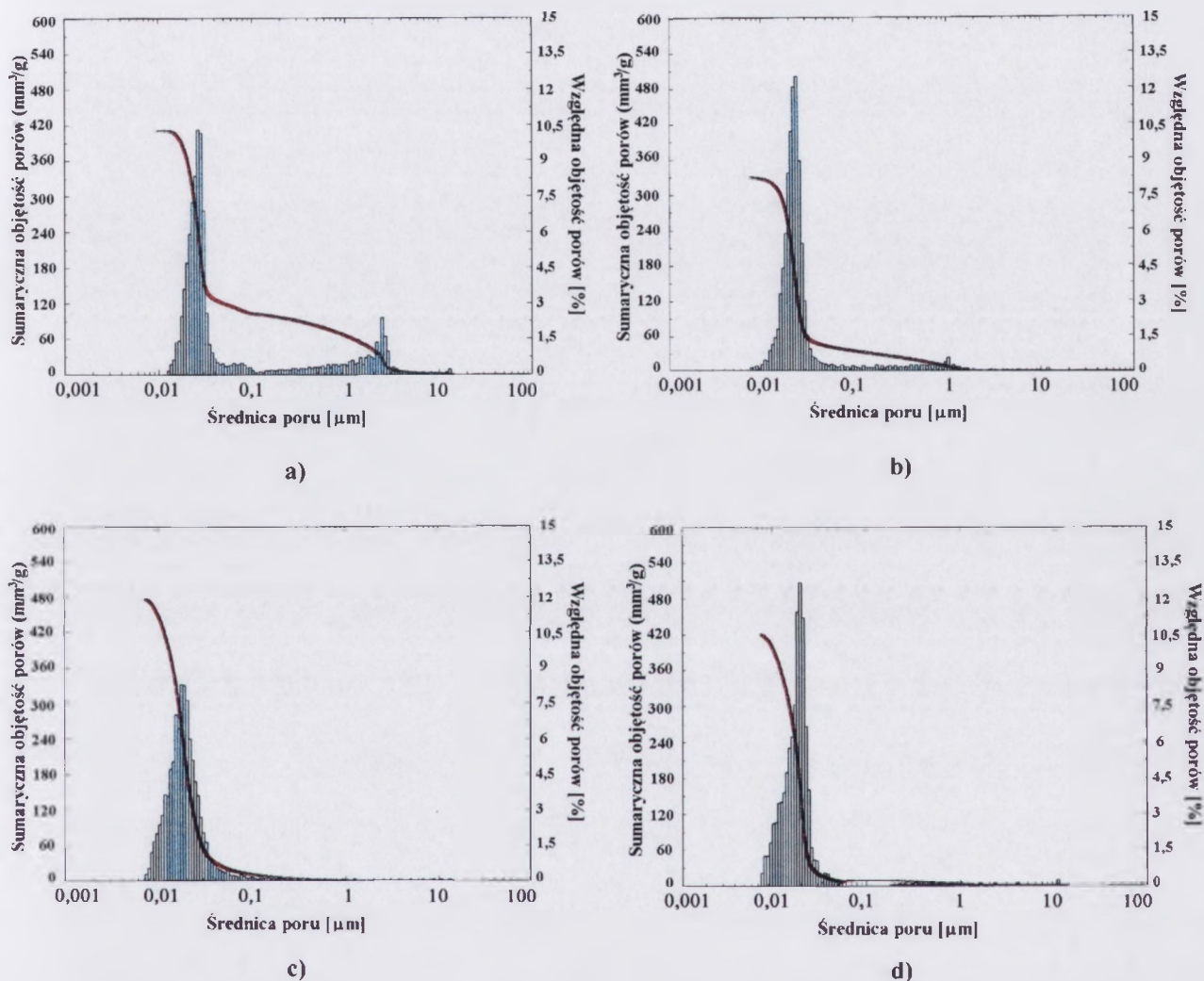
Zaobserwowana, znacznie lepsza spiekalność proszku współstrąconego kwaśnym węglanem amonu w stosunku do proszku uzyskanego przy wykorzystaniu zasady amonowej jest zgodna z danymi literaturowymi dotyczącymi współstrącania szeregu proszków tlenkowych, takich jak np. $Y_3Al_5O_{12}$ [99] lub CeO_2 [134]. Jak już wspomniano w części literaturowej, również w przypadku proszków $MgAl_2O_4$, zostały opublikowane prace dowodzące dobrej spiekalności proszków współstrącanych węglanem amonu lub kwaśnym węglanem amonu [57,101], jednak przyczyny tego faktu nadal pozostają niejasne. W celu ich wyjaśnienia prekursorzy otrzymane po współstrącaniu azotanów glinu i magnezu a także proszki powstałe po ich prażeniu poddano bardziej szczegółowym badaniom porównawczym.

Oba badane proszki, tj. zarówno proszek współstrącony zasadą amonową jak i kwaśnym węglanem amonu, po prażeniu w temperaturze $1100^\circ C$ są jednofazowym $MgAl_2O_4$. Posiadają w przybliżeniu kuliste ziarna (rys. 4.3 i rys. 4.6), a rozmiar ich krystalitów wyznaczony z poszerzenia refleksu dyfrakcyjnego d_{hkl} jest identyczny i wynosi 14 nm. Znaczące są jednak różnice w stopniu zaglomerowania obu proszków. Świadczą o tym wyniki pomiaru rozwinięcia powierzchni proszków. Po prażeniu w tej samej temperaturze ($1100^\circ C$) rozwinięcie powierzchni proszku strąconego AHC wynosi $59,64 \text{ m}^2/\text{g}$ (co odpowiada wielkości cząstek $d_{BET}=28,1 \text{ nm}$) natomiast proszek otrzymany przy zastosowaniu zasady amonowej $41,2 \text{ m}^2/\text{g}$ ($d_{BET}=40,7 \text{ nm}$). Słabsza aglomeracja proszku strąconego AHC ma swoje odzwierciedlenie również w wynikach analizy granulometrycznej (tabela 2). Jak widać, średni rozmiar aglomeratu proszku strąconego zasadą amonową jest ponad trzykrotnie większy niż w przypadku proszku strąconego kwaśnym węglanem amonu. Ponadto w proszkach tych zaobserwowano bardzo duże aglomeraty, o wielkości przekraczającej $100 \mu\text{m}$.

Tabela 2. Wielkość aglomeratów proszków spinelowych w funkcji rodzaju czynnika strącającego

	Strącany NH_4OH	Strącany $(NH_4)_2CO_3$
$d_{\text{minimalna}}$	$2,8 \mu\text{m}$	$1,6 \mu\text{m}$
$d_{\text{maksymalna}}$	$136,4 \mu\text{m}$	$8,6 \mu\text{m}$
$d_{\text{średnia}}$	$9 \mu\text{m}$	$2,8 \mu\text{m}$

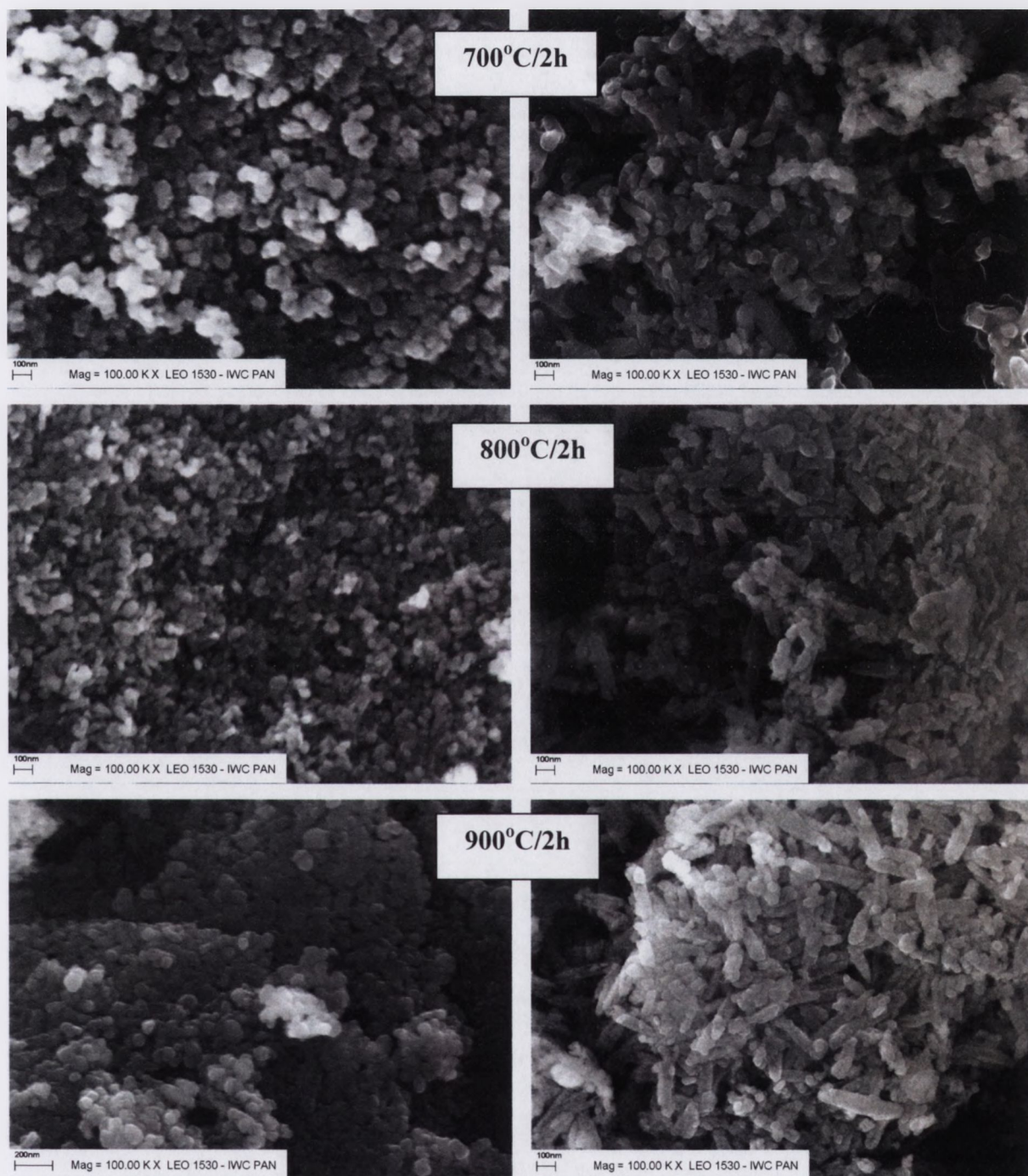
Przeprowadzone badania porozymetryczne (rys. 4.8) dowodzą, że wypraski z proszków węglanowych (nawet prasowane pod niskim ciśnieniem 10 MPa) posiadają jednomodalny rozkład porów. Druga populacja porów – pory „duże” o wielkości rzędu 1 μm (obserwowane w wyprasce z proszku strącanego zasadą amonową) świadczy o obecności silnych połączeń pomiędzy ziarnami w aglomeratach, których nie jest w stanie zniszczyć prasowanie.



Rys. 4.8. Zależność ilości porów od ich wielkości w wypraskach z proszków spinelowych strącanych zasadą amonową (a, b) i kwaśnym węglanem amonu (c, d) prasowanych pod ciśnieniem 10 MPa (a, c) lub 200 MPa (b, d).

Pierwszą z przyczyn, które mogą wpływać na silniejszą aglomerację proszku MgAl_2O_4 otrzymanego na drodze współstrącania zasadą amonową w stosunku do proszku strącanego AHC jest bardziej zwarta struktura jego prekursora (rys. 4.1 i rys. 4.5). Aby prześledzić, jak początkowe upakowanie cząstek wpływa na morfologię prażonych proszków wykonano wygrzewania w temperaturach 700°C - 900°C (rys. 4.9).

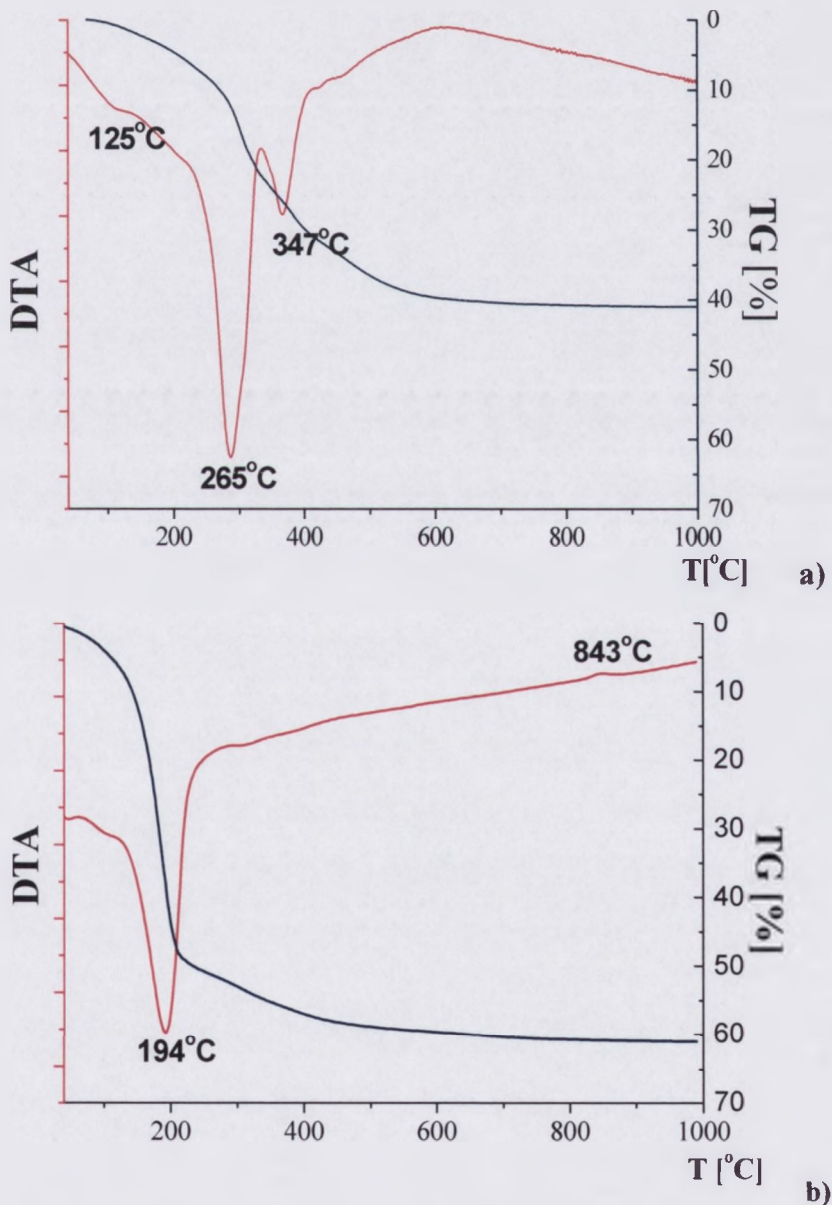
STRĄCANIE ZASADĄ AMONOWĄ

STRĄCANIE KWAŚNYM
WĘGLANEM AMONU

Rys. 4.9. Mikrofotografie SEM proszków uzyskanych w wyniku prażenia prekursorów proszków spinelowych (strącanego węglanem amonu i zasadą amonową) w temperaturach 700°C, 800°C i 900°C z dwugodzinnym czasem przetrzymania w temperaturze kalcynacji

Przedstawione na rys. 4.9. porównanie pokazuje, że dzięki początkowemu słabszemu kontaktowi pomiędzy cząstkami prekursora węglanowego (który wynika z wydłużonego kształtu dużej części spośród cząstek prekursora węglanowego), trudniej tworzą się silne kontakty między ziarnami w trakcie prażenia co skutkuje znacznie słabszą aglomeracją proszku. Zjawisko to zostało zaobserwowane również przez Ikegami *et al.* [135] przy wytwarzaniu proszków tlenku itru.

W poszukiwaniu kolejnych różnic pomiędzy prekursorami wytworzonymi przy użyciu zasady amonowej lub kwaśnego węgla amonu wykonano pomiary termograficzne i różnicową analizę termiczną. Ich wyniki przedstawia rys. 4.10.



Rys. 4.10. Wyniki termicznej analizy różnicowej i termogravimetrii prekursora proszku spinelowego współstrąconego a) zasadą amonową i b) kwaśnym węglanem amonu

Na krzywej DTA prekursora strąconego zasadą amonową, widoczne są trzy efekty endotermiczne (minima ok. 125°C, 265°C i 347°C) oraz szeroki efekt egzotermiczny pomiędzy 400°C a 1000°C. Pierwszy efekt endotermiczny, ok. 125°C, można przypisać uwolnieniu wody cząsteczkowej z próbki. Kolejne dwa efekty endotermiczne poniżej 400°C są związane z rozkładem wodorotlenków glinu i uwalnianiem wody krystalizacyjnej z wodorotlenku Mg-Al. Powyżej 600°C nie obserwuje się już ubytku masy, a szeroki efekt egzotermiczny związany jest z reakcją pomiędzy tlenkami, oraz tworzeniem się spinelu. Uzyskane wyniki są w dużym stopniu zgodne z opublikowanymi przez Gusmano *et al.* [133]. Całkowity ubytek masy wynosi dla tego prekursora ok. 42%.

W przypadku prekursora współstrąconego AHC, widoczny jest znacznie większy ubytek masy na krzywej TG, wynoszący 61,01%. Wartość ta dobrze koreluje z obliczonym ubytkiem masy dla stechiometrycznej mieszaniny hydrotalkitu z dawsonitem amonowym (60,73%). Na wykresie różnicowej analizy termicznej tego prekursora widoczny jest wyraźny efekt endotermiczny w temperaturze ok. 194°C oraz słaby efekt egzotermiczny ok. 843°C. Ze względu na dość złożony proces przemiany prekursora węglanowego w proszek spinelowy i brak podobnych badań w literaturze interpretacja obserwowanych na krzywej DTA efektów wraz z opisem dodatkowych badań opisane są w szerszy sposób w następnym rozdziale.

Podsumowując niniejszy rozdział można stwierdzić, że rodzaj zastosowanego czynnika strącającego ma decydujący wpływ na skład fazowy i morfologię prekursora spinelu glinowo-magnezowego otrzymywanego metodą współstrącania. Spośród badanych czynników strącających najkorzystniejszym, z punktu widzenia spiekalności, okazał się być kwaśny węglan amonu. Proszek uzyskany z prekursora węglanowego po spiekaniu w próżni w temperaturze 1750°C z dwugodzinnym przetrzymaniem osiągnął gęstość względną $98,63 \pm 0,15\%$, podczas gdy ceramika otrzymana z proszku strąconego zasadą amonową po spiekaniu w identycznych warunkach miała gęstość równą zaledwie $91,1 \pm 0,46\%$. Za przyczynę lepszej spiekalności proszków strąconych AHC można uznać ich słabszą aglomerację. Świadczyć o niej mogą wyniki analizy granulometrycznej (tabela 2) oraz wyniki BET (rozwinięcie powierzchni, przy tym samym rozmiarze krystalitu $d_{hkl}=14$ nm, wynosiło dla proszku strąconego AHC $59,64$ m²/g natomiast dla proszku strąconego zasadą amonową $41,2$ m²/g). Słabsza aglomeracja proszku z prekursora węglanowego wynika prawdopodobnie z bardziej porowatej budowy prekursora oraz z dużych ilości produktów gazowych wydzielanych podczas ogrzewania (ubytek masy >60%), które również sprzyjają bardziej „luźnej” strukturze finalnego proszku.

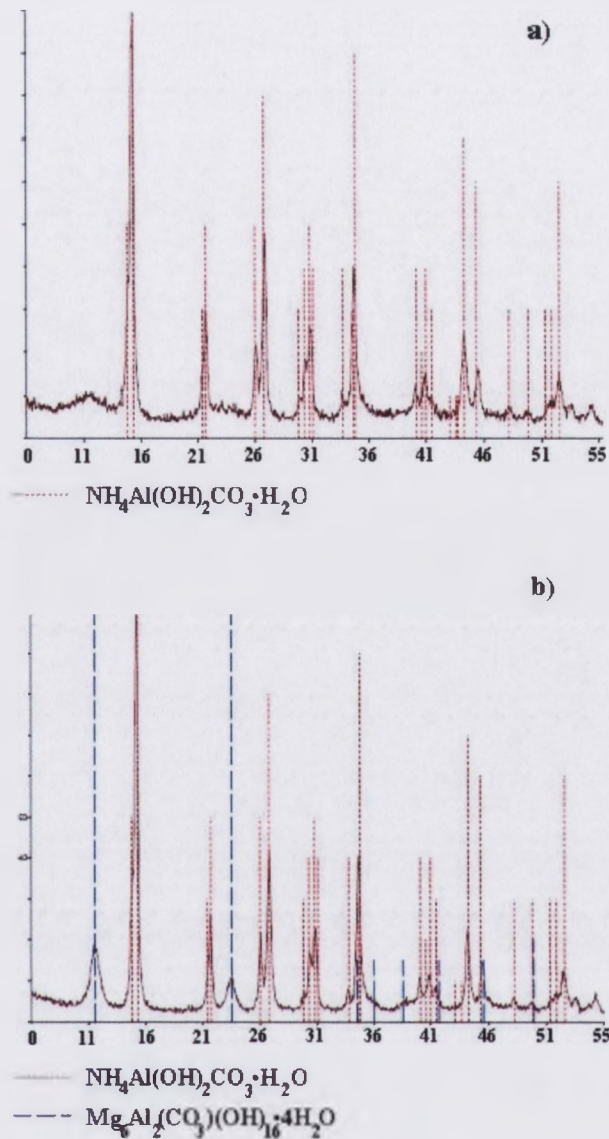
Morfologia i skład fazowy uzyskanego w niniejszej pracy prekursora węglanowego jest podobna do opisanej w dwóch pracach Li *et al.* [97,98]. Pomimo bardzo zbliżonych warunków preparatyki autorzy ci w innej pracy [57] zademonstrowali prekursor o innej morfologii (ziarna o kształtach kulistych). We wszystkich pracach Li *et al.* prekursor spinelowe miały ten sam skład fazowy, lecz proszek z prekursora o ziarnach kulistych spiekał się znacznie lepiej niż

proszki z prekursorów o cząstkach wydłużonych. Aby odpowiedzieć na pytanie, czy zmiana morfologii prekursora, przy zachowaniu składu fazowego, może być odpowiedzialna za lepszą spiekalność finalnego proszku $MgAl_2O_4$ w dalszej części pracy szczególną uwagę poświęcono wpływowi warunków współstrącania na morfologię prekursorów i ich spiekanie. Aby uniknąć wzrostu cząstek w wydłużone formy konieczna jest wiedza o procesach, które mają miejsce podczas procesu współstrącania. Z tego względu następny rozdział poświęcony jest zjawiskom, które mają miejsce w trakcie współstrącania azotanów magnezu i glinu kwaśnym węglanem amonu oraz podczas przemiany termicznej uzyskanego prekursora w proszek spinelu glinowo-magnezowego.

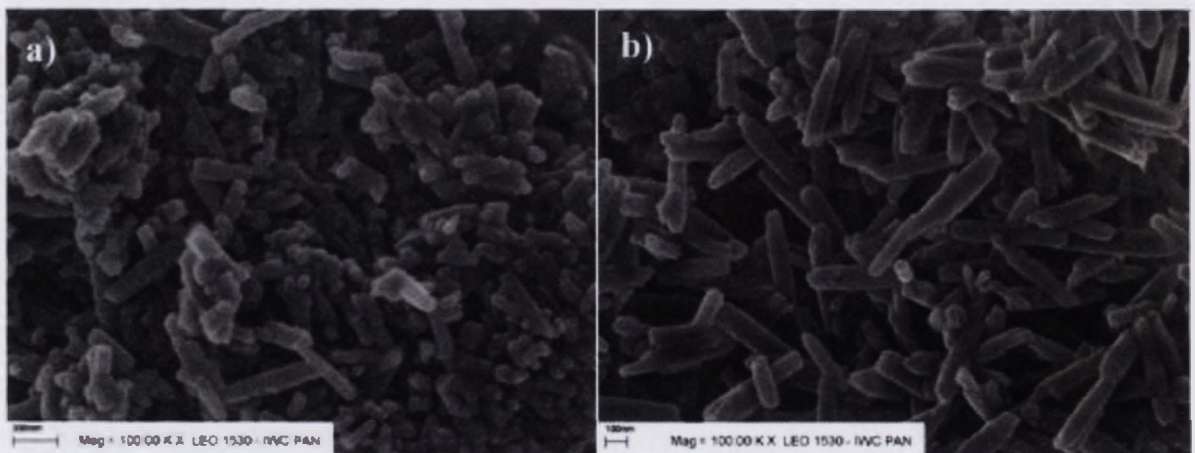
4.3. Badania nad procesem współstrącania prekursora spinelu glinowo-magnezowego kwaśnym węglanem amonu i nad mechanizmem tworzenia się z niego spinelu

4.3.1. Tworzenie się prekursora podczas współstrącania i starzenia

Proces tworzenia się prekursora, jak opisano w p. 4.2.1, przebiega w dwóch etapach: najpierw roztwory azotanów magnezu i glinu podawane są do roztworu kwaśnego węglanu amonu (strącanie) a następnie uzyskaną zawiesinę dodatkowo poddaje się procesowi starzenia w warunkach reakcji ($50^{\circ}C$, $pH=9,8$) przez 17 godzin. Bezpośrednio po strącaniu rentgenowska analiza fazowa wskazuje na obecność tylko jednej fazy krystalicznej – $NH_4Al(OH)_2CO_3 \cdot H_2O$ (dawsonitu amonowego), dopiero po starzeniu krystalizuje druga z faz, tj. $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ (hydrotalkit) (rys. 4.11). Zmianie składu fazowego towarzyszy zmiana morfologii prekursora (rys. 4.12). Po starzeniu widoczny jest znaczny wzrost liczby wydłużonych cząstek (rys. 4.12b).

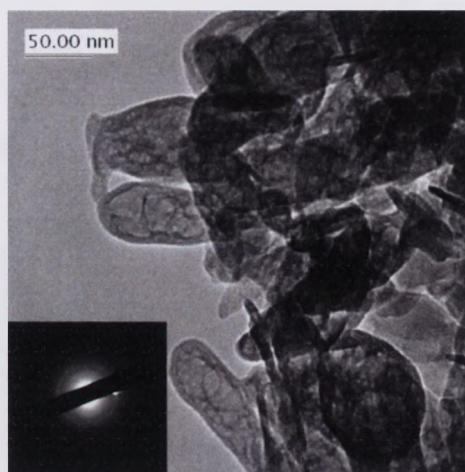


4.11. Dyfraktogram rentgenowski prekursora proszku spinelowego współstrąconego kwaśnym węglanem amonu a) bezpośrednio po procesie współstrącania, b) po starzeniu przez 17 h w temperaturze 50°C



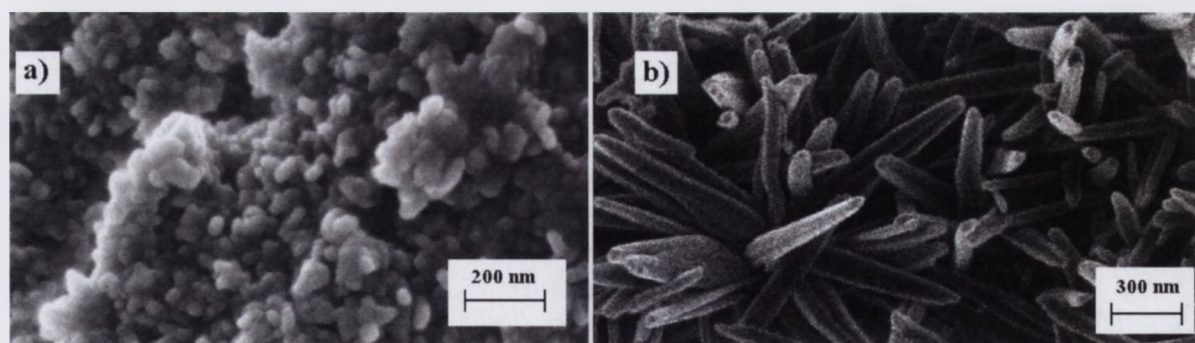
4.12. Mikrofotografie SEM prekursora proszku spinelowego współstrąconego kwaśnym węglanem amonu a) bezpośrednio po procesie współstrącania, b) po starzeniu przez 17 h w temperaturze 50°C

Zintegrowana z mikroskopem SEM spektrometria rentgenowska (EDX) nie pozwala na dokładną analizę składu chemicznego cząstek pozostających w tak bliskim kontakcie jaki ma miejsce w przypadku badanego prekursora. Z tego powodu, aby ustalić czy różny kształt cząstek odpowiada innym fazom krystalicznym podjęta została próba obserwacji TEM prekursora. Próba ta jednak nie powiodła się, gdyż proszek pod wpływem wiązki elektronów uległ natychmiastowemu rozkładowi do nowej fazy amorficznej (rys.4.13).



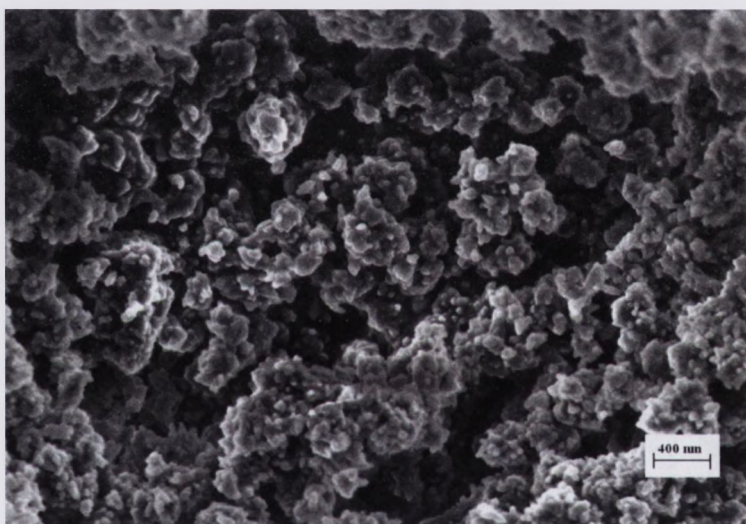
Rys. 4.13. Fotografia TEM oraz obraz dyfrakcji elektronowej proszku prekursora spinelu glinowo-magnezowego wraz z dyfrakcją elektronową preparatu zmierzona po kilku sekundach obserwacji

Ze względu na brak możliwości bezpośredniego określenia składu cząstek kulistych i wydłużonych prekursora przeprowadzono próby oddzielnego strącania obu jego składników w warunkach zbliżonych do środowiska reakcji.



Rys. 4.14. Mikrofotografie SEM proszków: a) $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$, b) $NH_4Al(OH)_2CO_3 \cdot H_2O$ strąconych w temperaturze $50^\circ C$ i przy $pH=9,8$.

Na rys. 4.14 widoczne jest, że w tych samych warunkach strącania hydrotalkit krystalizuje w postaci cząstek kulistych, natomiast dawsonit amonowy ma postać wydłużonych ziaren. Jest to zgodne z doniesieniami literaturowymi dotyczącymi otrzymywania tych związków na drodze strącania. W przypadku $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ w większości artykułów demonstrowane są silnie wydłużone, igłowate ziarna [136]. Hydrotalkit natomiast krystalizuje w postaci cząstek sferycznych lub heksagonalnych płytek [137]. Tak więc można przypuszczać, że obserwowane dwa typy ziaren w przypadku badanego prekursora MgAl_2O_4 , są związane z obecnością dwóch faz krystalicznych. Za istnienie wydłużonych cząstek odpowiedzialny wydaje się być dawsonit amonowy. W niższych temperaturach reakcji (rys. 4.15) związek ten występuje w postaci cząstek kulistych. Zatem w prekursorze przed starzeniem sferyczne ziarna należą zarówno do hydrotalkitu jak i dawsonitu amonowego. Po starzeniu zaś cząstki $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pozostają w formie kulistej, natomiast $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ rośnie tworząc wydłużone formy.



Rys. 4.15. Mikrofotografia SEM proszku $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ strąconego w temperaturze 25°C i przy $\text{pH}=9,8$.

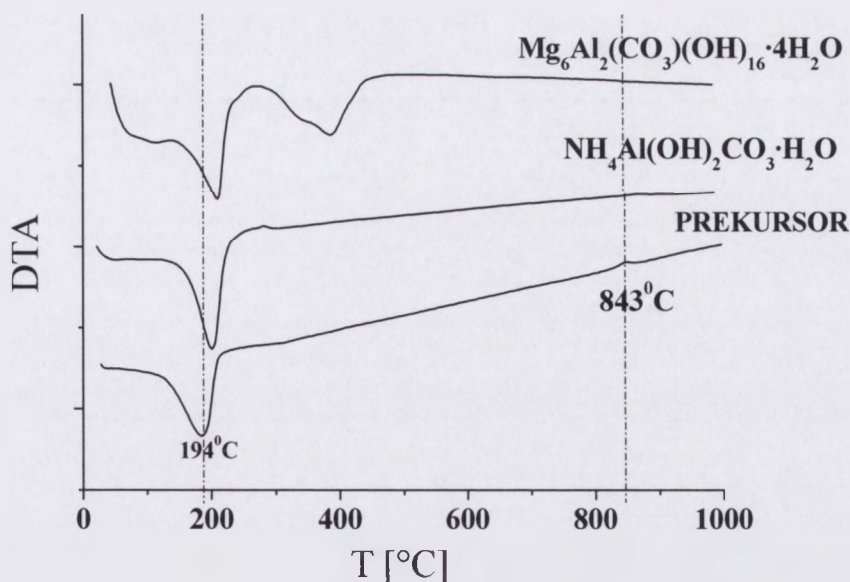
Podsumowując przedstawione wyniki można stwierdzić, że istnieją dwa stadia tworzenia prekursora MgAl_2O_4 . Bezpośrednio po procesie współstrącania proszek prekursora składa się głównie z kulistych cząstek krystalicznego dawsonitu amonowego co pokazuje rentgenowska analiza fazowa (rys. 4.11a) i bezpostaciowego hydrotalkitu. W trakcie procesu starzenia krystalicznie pierwotnie ziarna dawsonitu amonowego rosną w typowy sposób [136] tworząc wydłużone kształty. W tym samym czasie krystalizuje hydrotalkit (rys. 4.11b) zachowując kulisty kształt cząstek. Finalna morfologia prekursora, w której obserwowane są zarówno ziarna kuliste, jak i ziarna wydłużone wynika z faktu współobecności dwóch oddzielnych faz krystalicznych. Dla uniknięcia tworzenia się ziaren o kształcie wydłużonym, co może mieć wpływ na końcową spiekalność proszku, konieczna wydaje się być modyfikacja warunków współstrącania.

4.3.2. Badania mechanizmu tworzenia się spinelu z prekursora węglanowego

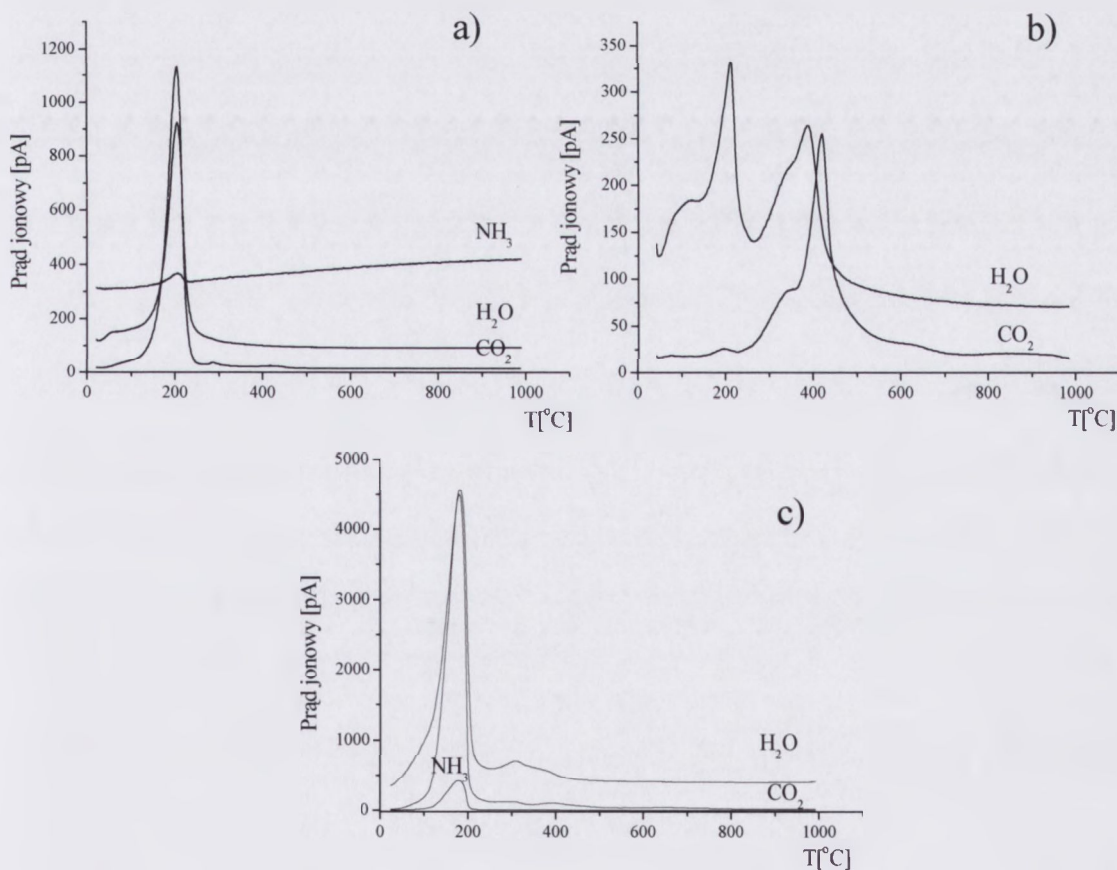
Prekursor proszku spinelu glinowo-magnezowego otrzymany metodą współstrącania, przy zastosowaniu kwaśnego węglanu amonu jako czynnika strącającego, składa się zgodnie z opisanymi badaniami z dwóch faz: $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (dawsonitu amonowego) i $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (hydrotalkitu). Pomimo szeregu prac opisujących otrzymywanie proszków spinelowych na drodze współstrącania kwaśnym węglanem amonu lub węglanem amonu [57,58,97,98,100,103] nie zostały dotychczas w pełni zbadane i opisane w literaturze procesy, które mają miejsce podczas rozkładu hydrotalkitu i dawsonitu amonowego a także reakcje, które prowadzą do otrzymania finalnej fazy spinelowej.

Poniżej przedstawione zostaną wyniki badań przeprowadzonych podczas ogrzewania prekursora spinelowego a także jego składników oddzielnie. Obejmowały one różnicową analizę termiczną (DTA) połączoną ze spektrometrią masową (MS) lotnych produktów rozkładu związków, wysokotemperaturowe pomiary HT-XRD oraz wysokotemperaturową spektroskopię w podczerwieni wykonaną techniką DRS.

Wyniki pomiaru DTA hydrotalkitu, dawsonitu amonowego oraz prekursora spinelowego przedstawiono na rys. 4.16, odpowiadające im widma MS znajdują się na rys. 4.17. Przebieg krzywej DTA uzyskany dla hydrotalkitu jest zbliżony do opisanego przez Yanga *et al.* [138]. Widoczne są tu dwa szerokie efekty endotermiczne. Pierwszy z minimum w temperaturze ok. 210°C, drugi ok. 390°C. Jak widać z widma MS (rys. 4.18) w pierwszym etapie rozkładu do ok. 240°C uwalnia się głównie woda hydratacyjna i pozostaje $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}$. Dane te są zgodne z zaproponowanym w pracy [138] schematem rozkładu hydrotalkitu i jednocześnie zaprzeczają hipotezie Kanezaki [139] dotyczącej uwalnianiu CO_2 w pierwszym etapie rozkładu. W przypadku drugiego efektu endotermicznego widoczna jest silna asymetria. Jest on wyraźnie poszerzony w stronę niższych temperatur co świadczy o bardziej złożonym procesie rozkładu. Fakt ten potwierdza widmo masowe (rys. 4.17b). Podczas gdy z próbki woda uwalniana jest stopniowo i równomiernie, znacznie bardziej skomplikowany jest przebieg krzywej prądu jonowego związanego z CO_2 . Początkowo CO_2 zaczyna uwalniać się z wodą, po czym proces ten jest przyhamowany i dopiero w temperaturze ok. 30°C wyższej aniżeli temperatura maksimum efektu pochodzącego od wody, pojawia się maksimum pików od CO_2 .



Rys. 4.16. Zestawienie krzywych DTA dla prekursora i jego składników ogrzewanych samodzielnie



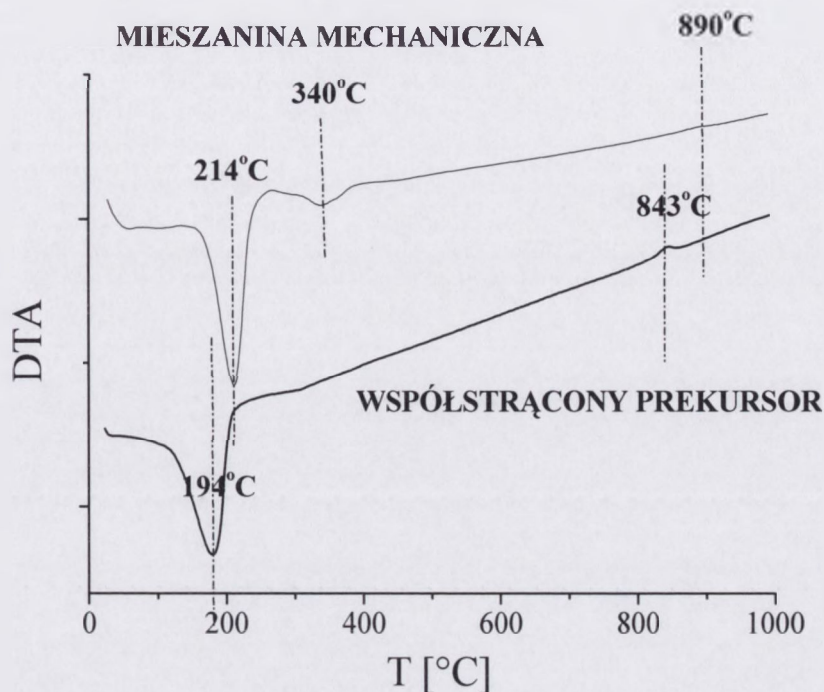
Rys. 4.17. Widma masowe: a) $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$, b) $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, c) prekursora spinelowego

W przypadku $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ w badanym zakresie temperatur widoczny jest jeden tylko efekt endotermiczny o minimum w temperaturze ok. 200°C . Widma masowe potwierdzają, że w tej temperaturze jednocześnie uwalniane są z próbki zarówno CO_2 , NH_3 jak i H_2O (rys. 4.17a), co jest zgodne z danymi literaturowymi [136].

Porównując wyniki DTA i MS otrzymane dla prekursora i jego składowych oddzielnie można znaleźć kilka znaczących różnic. Przede wszystkim rozkład prekursora rozpoczyna się w niższej temperaturze aniżeli rozkład hydrotalkitu czy też dawsonitu amonowego (rys. 4.16). Położenie minimum pierwszego efektu endotermicznego w przypadku prekursora przesunięte jest o ok. 10°C - 20°C w stosunku do analogicznych efektów w przypadku jego składowych. Widma masowe uzyskane z próbki prekursora potwierdzają niższą temperaturę rozkładu. H_2O i NH_3 uwalniane są z tej próbki poniżej 200°C . Drugą istotną różnicą jest brak w przypadku prekursora silnego efektu endotermicznego ok. 300°C - 400°C , który obecny jest w przypadku hydrotalkitu. Na krzywej prądu jonowego widoczny jest zaledwie zarys pików od CO_2 pomiędzy 250°C a 400°C . Większość dwutlenku węgla uwalniana jest razem z H_2O i NH_3 poniżej 200°C . Ostatnią różnicą pomiędzy przebiegiem krzywych DTA prekursora i jego składników jest niewielki efekt egzotermiczny ok. 840°C obecny tylko w przypadku prekursora.

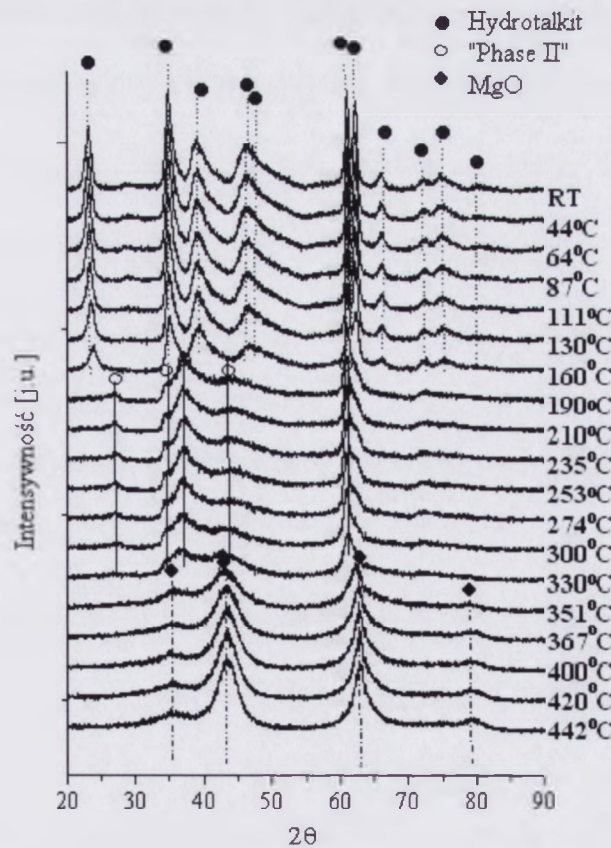
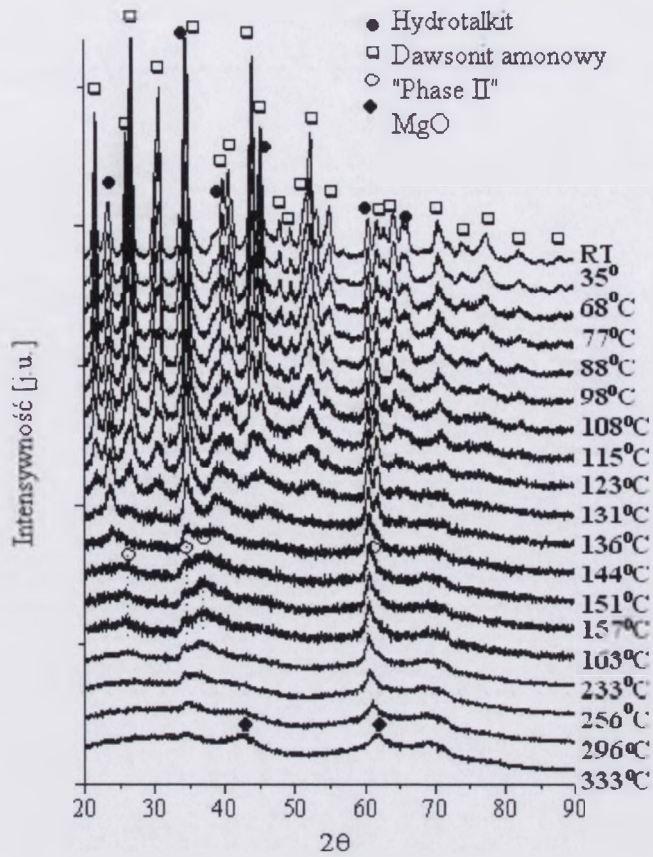
Aby ocenić, czy opisane powyżej różnice w temperaturach rozkładu mogą mieć związek z dobrym ujednorodnieniem mieszaniny hydrotalkitu z dawsonitem amonowym i ich bliskim kontaktem zapewnionym przez zastosowanie metody współstrącania, przygotowano mieszaninę „mechaniczną” obu składników prekursora. Powstała ona dzięki wymieszaniu hydrotalkitu i dawsonitu amonowego przygotowanych na drodze strącania w warunkach zbliżonych do syntezy proszku prekursora oraz w stosunku molowym identycznym, jaki ma miejsce w przypadku prekursora MgAl_2O_4 . Porównanie przebiegu krzywych DTA tak przygotowanej mieszaniny i współstrąconego prekursora przedstawia rys. 4.18.

Jak widać, w przypadku mieszaniny „mechanicznej” widoczne jest przesunięcie maksimum efektu egzotermicznego z ok. 843°C do 890°C oraz efektu endotermicznego z ok. 194°C do 214°C . Ponadto pojawia się dodatkowy szeroki efekt endotermiczny o minimum w temperaturze ok. 340°C . Pojawienie się drugiego efektu endotermicznego (ok. 340°C) świadczyć może o tym, że w „mechanicznej” mieszaninie oba składniki rozkładają się niezależnie od siebie, podczas gdy w mieszaninie współstrąconej w trakcie rozkładu faza hydrotalkitowa oddziałuje w pewien sposób z $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Wyniki te utwierdzają w przekonaniu, iż idealne ujednorodnienie mieszaniny i doskonały kontakt pomiędzy $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ jaki zapewnia technika współstrącania ułatwia ich rozkład oraz aktywuje reakcje prowadzące do powstania spinelu.

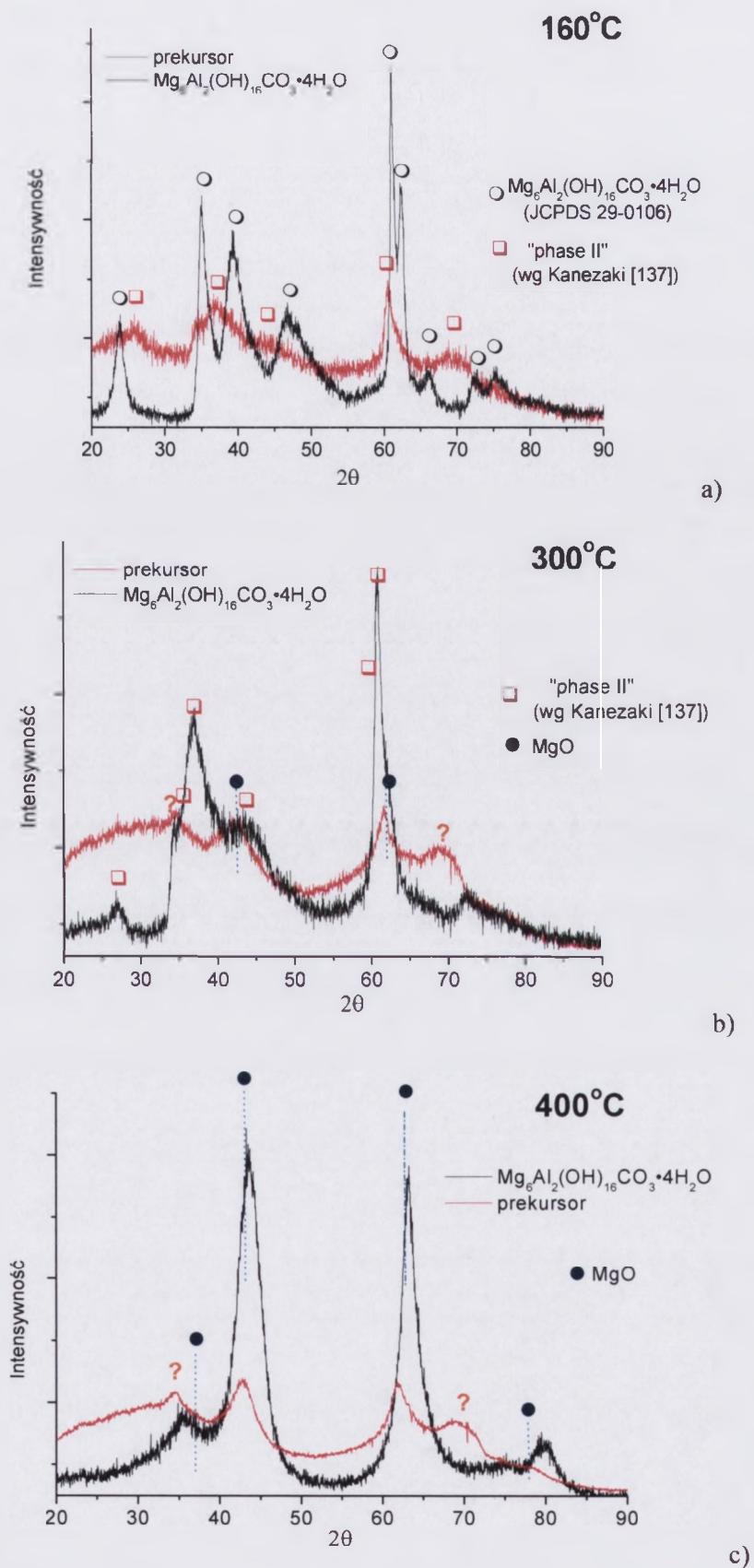


Rys. 4.18. Porównanie przebiegów krzywych DTA dla prekursora współstrąconego oraz mieszaniny mechanicznej o tym samym składzie fazowym

W celu dokładniejszego prześledzenia przemian fazowych zachodzących podczas ogrzewania prekursora spinelu glinowo-magnezowego wykonano wysokotemperaturowe pomiary rentgenowskie. Podobne badania przeprowadzono również dla hydrotalkitu (rys. 4.19). Dla lepszego zilustrowania różnic w przebiegu przemian termicznych prekursora proszku spinelowego i hydrotalkitu, na rys. 4.20 umieszczono porównanie dyfraktogramów próbek wygrzanych do temperatury 160°C, 300°C i 500°C.



Rys. 4.19. Zestawienie dyfraktogramów wysokotemperaturowych: a) prekursora proszku spinelowego oraz b) hydrotalkitu



Rys. 4.20. Porównanie dyfraktogramów próbki spinelowej oraz hydrotalkitowej ogrzanych do 160°C, 300°C i 400°

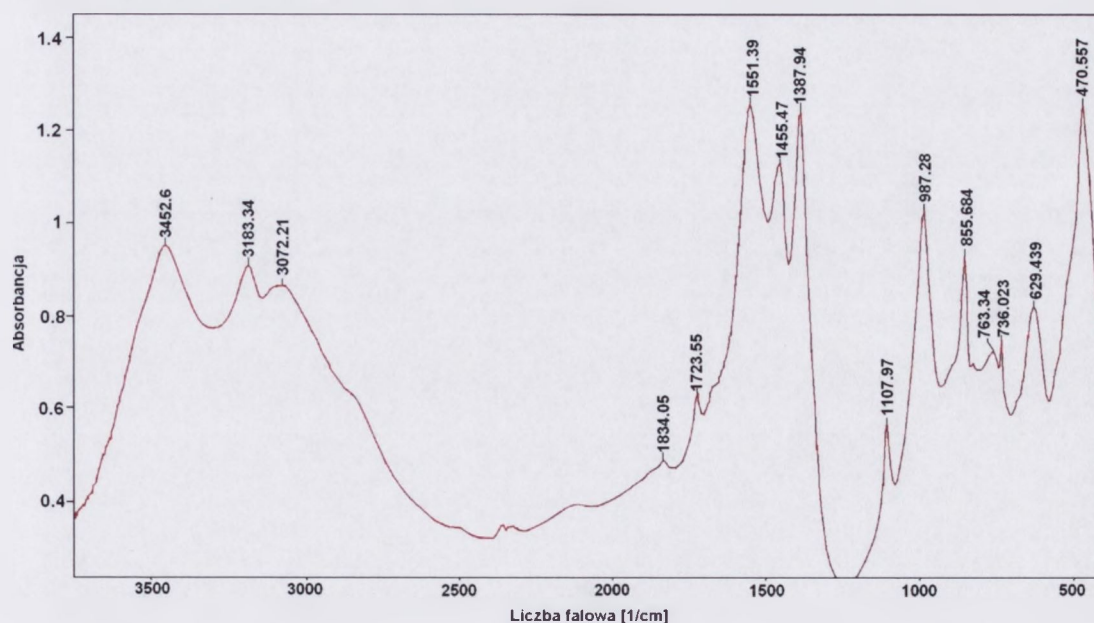
Wysokotemperaturowe pomiary rentgenowskie potwierdzają hipotezę postawioną dzięki prezentowanemu wcześniej porównaniu krzywych DTA (rys. 4.16), iż współobecność $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ z $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ułatwia (przesuwa w stronę niższych temperatur) przemiany fazowe każdego ze składników mieszaniny we współstrąconym prekursorze. Według Morinaga *et al.* [140] dawsonit amonowy ulega rozkładowi do fazy amorficznej w temperaturze ok. 194°C , jednak jak widać na rys. 4.19a i 4.20a, w przypadku prekursora już w temperaturze 160°C zanikają refleksy związane z tą fazą. Podobne obserwacje mogą być dokonane również dla hydrotalkitu. Podczas gdy samodzielne ogrzewanie proszku hydrotalkitowego prowadzi do wyników bardzo zbliżonych do opisanych przez Yanga *et al.* [139], rozkład $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ w obecności dawsonitu amonowego przebiega nieco inaczej. Co prawda obserwowane są te same przejścia fazowe, jednak ich temperatury są niższe. Podczas rozkładu $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ oddzielnie najpierw pojawia się metastabilna faza przejściowa o tym samym typie struktury co hydrotalkit lecz o mniejszej odległości międzywarstwowej (zmiana z $3,0\text{Å}$ do $1,8\text{Å}$), nazwana przez Kanezaki „phase II” [139]. Następnie faza ta ulega rozkładowi do MgO i amorficznego tlenku glinu. Natomiast w przypadku obecności $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ w prekursorze przemiany hydrotalkit \rightarrow „phase II” oraz „phase II” \rightarrow MgO przesuwają się w stronę niższych temperatur. Pierwsza z nich przesuwają się z ok. 180°C do ok. 160°C , druga natomiast z 380°C do ok. 300°C .

Na dyfraktogramach próbek prekursora wygrzanych do 300°C i 400°C pojawiają się refleksy (rys. 4.20b i 4.20c), których nie można przypisać żadnej z opisanych w literaturze faz krystalicznych. Faza ta nie występuje ani w przypadku samego hydrotalkitu ani gdy jest ogrzewany samodzielnie dawsonit amonowy. Przypuszczalnie jest to produkt reakcji pomiędzy „phase II” pochodzącym z rozkładu hydrotalkitu a amorficznym tlenkiem glinu pochodzącym z rozkładu dawsonitu amonowego. Zagadnienie określenia jego składu wymaga dalszych badań i wychodzi poza zakres niniejszej pracy.

W celu weryfikacji wyników uzyskanych dzięki HT-XRD, wykonano dodatkowe badania spektroskopowe w podczerwieni. Na rys. 4.21 przedstawiono widmo FTIR prekursora spinelowego. Zestawienie widm wysokotemperaturowych badań spektroskopowych w podczerwieni (metoda DRS) próbki prekursora ogrzewanej do temperatury 500°C prezentuje rys. 4.22.

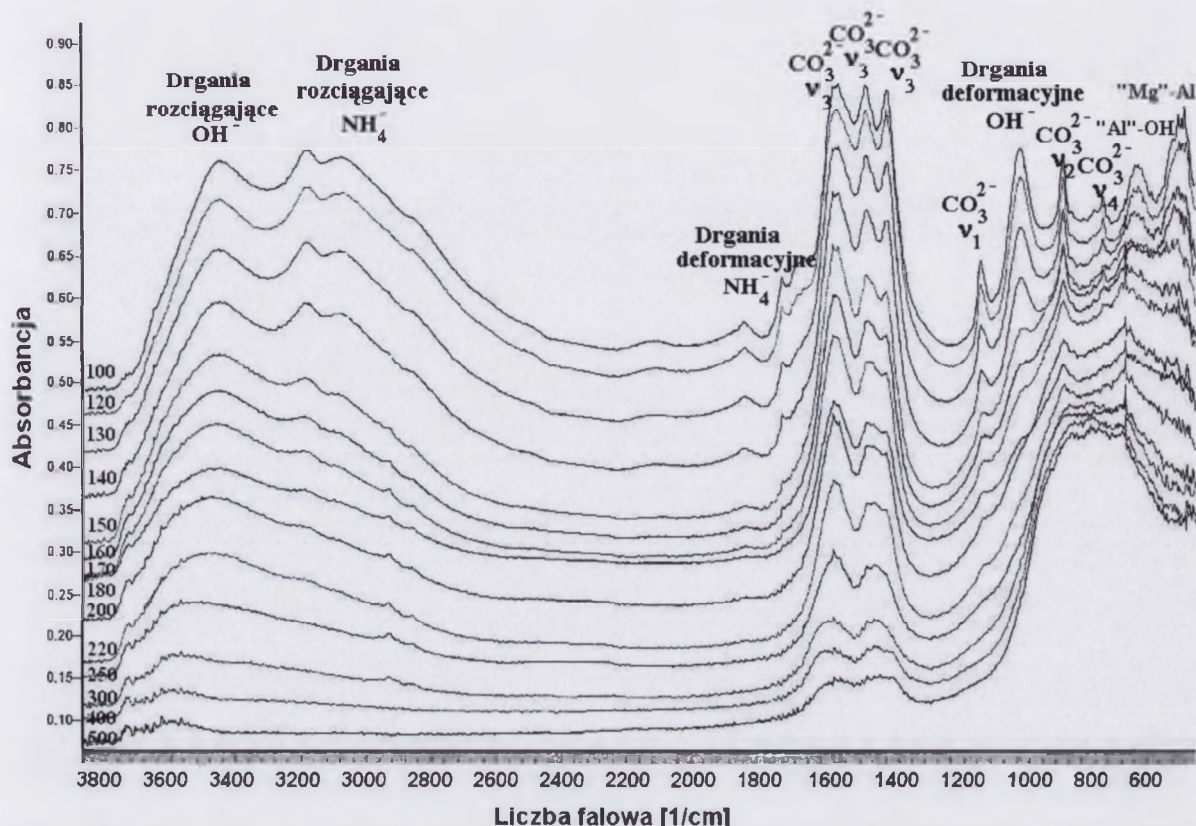
Aby móc opisać zmiany zachodzące podczas ogrzewania próbki, konieczne jest wstępne opisanie drgań występujących w badanej próbce w temperaturze pokojowej (rys. 4.21). Szerokie pasmo o maksimum ok. 3450 cm^{-1} związane jest z drganiami rozciągającymi grup OH . Następnie, w zakresie od 3300 cm^{-1} do 2700 cm^{-1} widoczne są trzy pasma (o maksimach odpowiednio ok. 3184 cm^{-1} , 3071 cm^{-1} oraz 2800 cm^{-1}) związane z drganiami rozciągającymi grup NH_4^+ . Odpowiadające im drgania deformacyjne znajdują się w dalszej części widma, ok.

1833 cm^{-1} oraz 1723 cm^{-1} . Jest to zgodne z wynikami pomiarów FTIR dawsonitu amonowego opisanych przez Yalfani *et al.* [136]. Antysymetrycznym drganiom rozciągającym grup CO_3^{2-} (ν_3) odpowiadają pasma położone w widmie przy ok. 1551 cm^{-1} , 1455 cm^{-1} oraz 1385 cm^{-1} . Z drganiami deformacyjnymi symetrycznymi (ν_1) tych grup związane jest pasmo 1115 cm^{-1} . Silne pasmo 1551 cm^{-1} prawdopodobnie koincyduje ze słabym pasmem ok. 1620 cm^{-1} (obserwowanym dla hydrotalkitu w pracy Yang *et al.* [138]), związanym z drganiami deformacyjnymi cząsteczek wody międzywarstwowej, dlatego też to ostatnie nie jest widoczne na widmie. Pasma 855 cm^{-1} oraz 764 cm^{-1} odpowiadają odpowiednio drganiom deformacyjnym niepłaskim (*out-of-plane*, ν_2) oraz deformacyjnym płaskim (*in-plane*, ν_4) grup węglanowych. Bardzo zbliżone położenie opisanych pasm (odpowiednio dla liczby falowej równej 854 cm^{-1} oraz 754 cm^{-1}) przedstawiono w pracy [136]. Drgania deformacyjne grupy OH^- związanej z kationem glinu w koordynacji tetredrycznej odpowiadają ostre pasma zlokalizowane przy ok. 987 cm^{-1} . Kloprogge i Frost [141] zaobserwowali dwa pasma związane z tymi drganiami, o położeniu 939 cm^{-1} oraz 1012 cm^{-1} . Nie można wykluczyć, że w badanym przypadku oba te pasma koincydują a obserwowane pasmo 987 cm^{-1} jest ich superpozycją. We wspomianej pracy [141] opisano obecność na widmie FTIR hydrotalkitu dwóch pasm (553 cm^{-1} oraz 759 cm^{-1}) związanych z drganiami translacyjnymi grupy hydroksylowej związanej z kationem glinu. Podobne położenie drugiego z pasm obserwowane jest w badanej próbce prekursora spinelowego (736 cm^{-1}), pierwsze z pasm przypuszczalnie koincyduje z silnym pasmem 470 cm^{-1} . Ponieważ, jako substraty reakcji prowadzącej do uzyskania prekursora stosowano azotany, nie można wykluczyć, że w przestrzeniach międzywarstwowych hydrotalkitu znajduje się niewielka liczba grup NO_3^- . Z obecnością tychże grup azotanowych może być związane słabe pasmo ok. 1723 cm^{-1} .



Rys. 4.21. Widmo FTIR prekursora spinelowego

Zmiany, które zachodzą podczas ogrzewania próbki prekursora MgAl_2O_4 zarejestrowane dzięki pomiarom spektroskopowym przedstawia rys. 4.22.



Rys. 4.22. Zestawienie widm DRS próbki prekursora ogrzewanej od 100°C do 500°C

Pomiary spektroskopowe wykazały, iż pasma położone przy 1430 cm^{-1} oraz 1380 cm^{-1} związane z antysymetrycznymi drganiami rozciągającymi grup węglanowych ($\nu_3\text{ CO}_3^{2-}$) początkowo ulegają stopniowemu przesunięciu w stronę wyższych liczb falowych (widma z temperatur do 150°C), następnie (widmo z temperatury 220°C) w ich miejscu tworzy się jedno pasmo o dużej szerokości połówkowej przy ok. 1420 cm^{-1} . Zmiana ta może być wiązana ze zmianą ułożenia międzywarstwowych grup CO_3^{2-} po uwolnieniu wody oraz grup OH^- w przestrzeniach międzywarstwowych, co może wywoływać zmianę ich symetrii. Zjawisko to jest prawdopodobne, tym bardziej, że obserwowany zakres temperaturowy przemiany dobrze koreluje z opisanymi wcześniej badaniami MS i HT-XRD. Silne pasmo 1551 cm^{-1} , oraz nowo powstałe pasmo 1420 cm^{-1} podczas stopniowego zwiększania temperatury próbki do 500°C wygaszają się, lecz są obecne w widmach z całego zakresu pomiarowego. Pozostałe drgania związane z grupami węglanowymi ($\nu_1\text{ CO}_3^{2-} \sim 1115\text{ cm}^{-1}$, $\nu_2\text{ CO}_3^{2-} \sim 840\text{ cm}^{-1}$ oraz $\nu_4\text{ CO}_3^{2-} \sim 760\text{ cm}^{-1}$) zanikają w widmach z temperatur powyżej 250°C .

Pasma absorpcji związane z grupą amonową stopniowo zmniejszają swoją intensywność podczas ogrzewania próbki aż do zaniku w widmie z temperatury ok. 160°C. Jest to zgodne z oczekiwaniami, gdyż w tej temperaturze według opisanych wcześniej badań HT-XRD następuje rozkład $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a grupy te nie występują w drugim ze składników mieszaniny - hydrotalkicie.

W podobny sposób zwiększanie temperatury powoduje również stopniowy spadek intensywności pasma 3430 cm^{-1} związanego z drganiami grupy OH^- . Jego intensywność integralna w widmach dla temperatur powyżej 300°C jest bardzo mała, co sugeruje, że grupy te praktycznie zostały w całości wyeliminowane z badanej próbki.

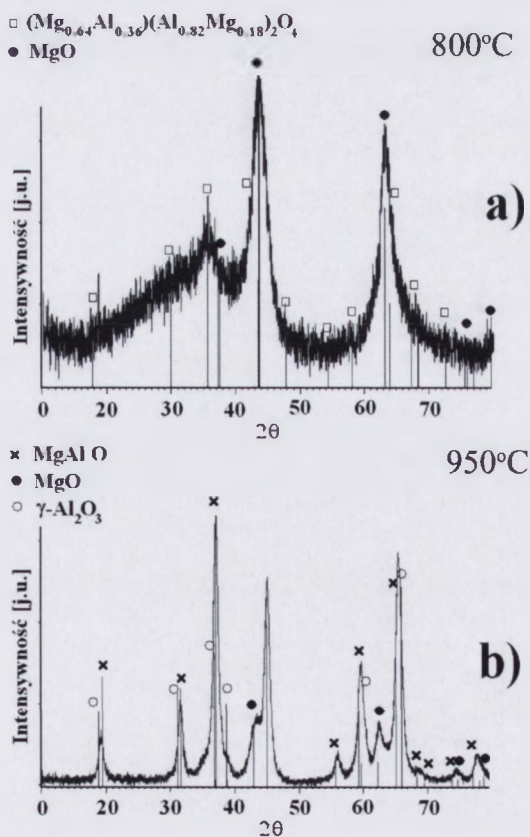
Obserwacje dokonane za pomocą spektroskopii w podczerwieni potwierdzają wyniki uzyskane metodą rentgenowskiej analizy fazowej i DTA-MS. Na ich podstawie początkowe stadia przemiany prekursora spinelowego można opisać następująco.

W pierwszym etapie, poniżej 160°C, następuje rozkład dawsonitu amonowego do amorficznego tlenku glinu. Świadczą o tym widma MS (uwalniane są z próbki CO_2 , NH_3 i H_2O), dyfrakcja rentgenowska (na dyfraktogramach z temperatur powyżej 160°C nie występują refleksy związane z tą fazą) a także pomiary DRS (poniżej 160°C zanikają pasma związane z grupą amonową). Jednocześnie, w tym samym zakresie temperaturowym, hydrotalkit dzięki uwolnieniu międzywarstwowego H_2O ulega przemianie w „phase II”. Faza ta występuje na wykresach XRD z temperatur (160°C – 300°C). O zmianie symetrii w układzie, związanej z uwolnieniem się wody międzywarstwowej świadczyć może również pojawienie się na widmie DRS pasma ok. 1420 cm^{-1} .

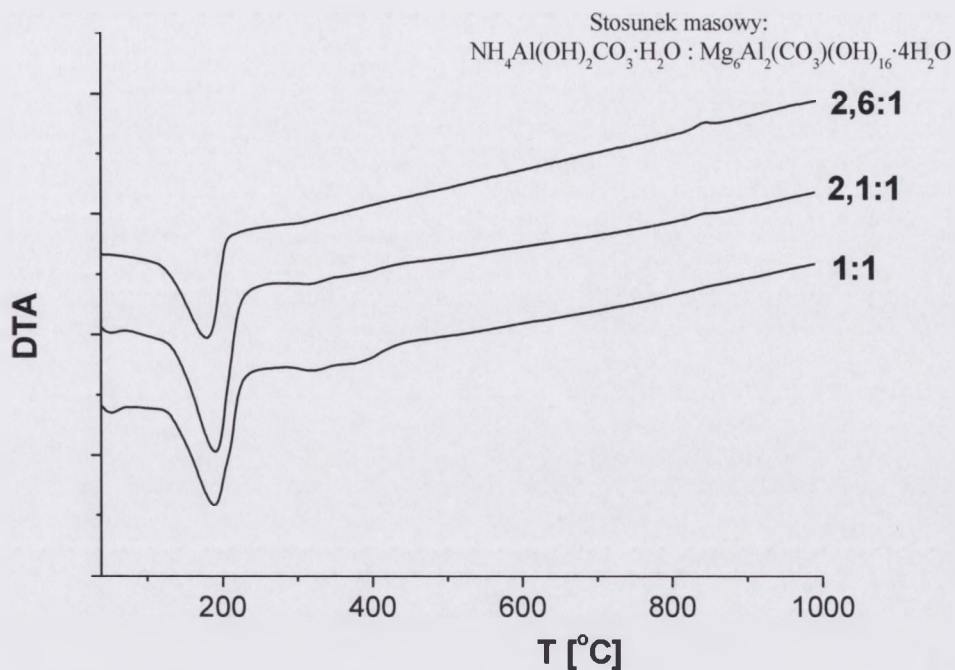
Następnie, na dyfraktogramach z zakresu temperatur 200°C-300°C, stopniowo zanikają refleksy odpowiadające „phase II” i pojawia się faza MgO . Rozkład „phase II” związany jest z uwolnieniem CO_2 i H_2O , co obserwowane jest na widmach MS (rys. 4.17) a także ma swój obraz w wygaszeniu pasma 3430 cm^{-1} związanego z drganiami grupy OH^- i drgań związanych z grupami węglanowymi ($\nu_1\text{ CO}_3^{2-} \sim 1115\text{ cm}^{-1}$, $\nu_2\text{ CO}_3^{2-} \sim 840\text{ cm}^{-1}$ oraz $\nu_4\text{ CO}_3^{2-} \sim 760\text{ cm}^{-1}$) na widmach DRS (rys. 4.22). W zakresie temperatur 300°C-500°C w badanej próbce nie zaobserwowano żadnych znaczących zmian zarówno metodą DRS, jak i MS. Na widmach dyfrakcyjnych widoczny jest stopniowy wzrost intensywności refleksów pochodzących od tlenku glinu, co świadczy o wzroście krystalitów tej fazy, pojawia się również wspomniana już wcześniej nieznana faza (refleksy 2θ ok. 34° i 68°).

Wyższe temperatury wykraczają już poza zakres pomiarowy zastosowanych układów do pomiaru HT-XRD oraz DRS, dlatego też powyżej 500°C analiza przemian zachodzących w wygrzewanej próbce prekursora MgAl_2O_4 dokonana została tylko na podstawie badań DTA i MS oraz pomiarów rentgenowskich *ex-situ*.

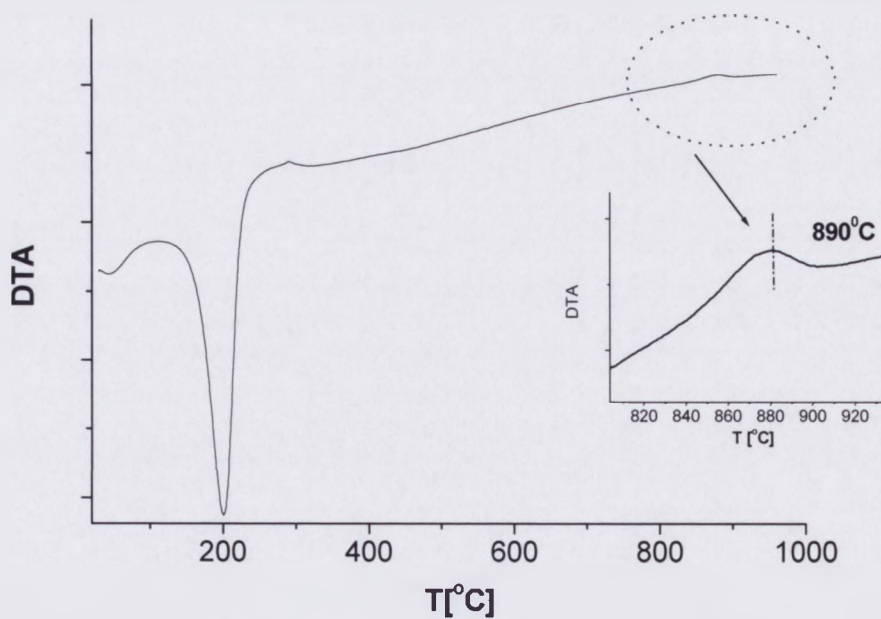
Jak już wcześniej wspomniano, jedną z różnic pomiędzy przebiegiem krzywych DTA prekursora i jego składników jest niewielki efekt egzotermiczny ok. 843°C, obecny tylko w przypadku wygrzewania prekursora (rys. 4.11). Jego obecność odnotowali w swoich pracach również Li *et al.* [57,97,98]. Jako przyczynę występowania tego efektu zaproponowali oni krystalizację spinelu lub porządkowanie jego struktury, jednak nie podali ostatecznej i popartej dalszymi badaniami interpretacji tego efektu. Aby wytłumaczyć przyczynę obecności pików egzotermicznych na krzywej DTA prekursora spinelowego badaniom rentgenowskim poddano proszek ogrzany do temperatury poniżej i nieco powyżej pik (800°C i 950°C) (rys. 4.18). Jak się okazało (rys. 4.23) w temperaturze 800°C dominującą fazą jest MgO, zaś silnie rozmyte refleksy dyfrakcyjne można przypisać małym krystalitom nieuporządkowanej fazy spinelowej $(\text{Mg}_{0,64}\text{Al}_{0,36})(\text{Al}_{0,82}\text{Mg}_{0,18})_2\text{O}_4$. W temperaturze 950°C dominującą fazą jest już dobrze wykrywalny spinel, widoczne są nadal refleksy pochodzące od MgO, a poszerzenia refleksów spinelowych sugerują istnienie $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Powyższe wyniki nasuwają dwie możliwości interpretacji efektu DTA prekursora z 840°C: porządkowanie się struktury spinelowej, lub krystalizację $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Dla ostatecznego rozstrzygnięcia tych wątpliwości interpretacyjnych przygotowano serię współstrąconych mieszanin hydrotalkitu z dawsonitem amonowym o zwiększającym się udziale fazy hydrotalkitowej a także mieszaninę dawsonitu amonowego z 30 wag.% proszku MgAl_2O_4 . Każdą z mieszanin zbadano przy użyciu różnicowej analizy termicznej (rys. 4.24 i rys. 4.25).



Rys. 4.23. Dyfraktogramy próbki prekursora spinelowego ogrzanego do a) 800°C i b) 900°C



Rys. 4.24. Porównanie krzywych DTA uzyskanych podczas ogrzewania współstrąconych mieszanin dawsonitu amonowego z hydrotalkitem o stosunku masowym: 2.6:1 (prekursor MgAl_2O_4), 2.1:1 i 1:1



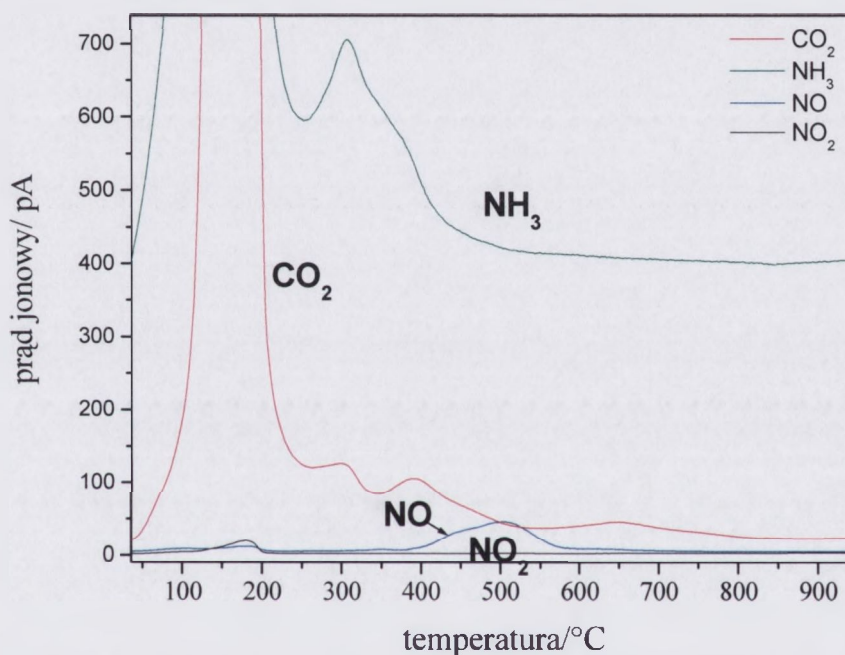
Rys. 4.25. Krzywa DTA mieszaniny $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ z 30 wag.% MgAl_2O_4

Porównanie krzywych DTA prekursora spinelowego i mieszanin $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}\cdot 4H_2O$ z $NH_4Al(OH)_2CO_3\cdot H_2O$ o rosnącym udziale hydrotalkitu pokazuje, że w miarę wzrostu ilości fazy hydrotalkitowej intensywność efektu ok. $840^\circ C$ maleje (rys.4.24). Obserwacja ta sugeruje raczej prawidłowość drugiej z postawionych wcześniej tez dotyczących interpretacji przyczyn obecności efektu ok. $843^\circ C$, tj. krystalizację wolnego $\gamma-Al_2O_3$. Za dodatkowy argument za tym wytłumaczeniem może posłużyć przedstawiony na rys. 4.25 wynik pomiaru DTA mieszaniny dawsonitu ze spinelem glinowo-magnezowym. W jego przypadku w nieco wyższej temperaturze ($890^\circ C$) pojawia się podobny efekt, podczas gdy na krzywej DTA samego dawsonitu amonowego bez dodatku fazy spinelowej go nie obserwowano (rys. 4.16). Tak więc widać, iż występowanie efektu egzotermicznego ok. $843^\circ C$ na krzywej DTA prekursora jest ściśle związane z obecnością fazy spinelowej w mieszaninach z dawsonitem amonowym. Obecność spinelu glinowo-magnezowego o strukturze identycznej ze strukturą $\gamma-Al_2O_3$ prawdopodobnie powoduje jego łatwiejszą krystalizację. Przesunięcie obecnego dla prekursora $MgAl_2O_4$ w temperaturze $843^\circ C$ efektu egzotermicznego w stosunku do obecności tego samego efektu w temperaturze $890^\circ C$ w przypadku mieszaniny $NH_4Al(OH)_2CO_3\cdot H_2O$ z proszkiem spinelowym potwierdza wpływ lepszego ujednorodnienia współstrąconej mieszaniny, a co za tym idzie lepszego kontaktu pomiędzy amorficznym tlenkiem glinu pochodzącym z rozkładu dawsonitu amonowego a fazą $MgAl_2O_4$.

Podsumowując uzyskane wyniki można stwierdzić, że po rozkładzie dawsonitu amonowego i hydrotalkitu (poniżej $200^\circ C$) następuje kolejno krystalizacja MgO (pierwsze refleksy związane z tą fazą pojawiają się już poniżej $300^\circ C$) oraz pojawiają się słabe refleksy przy ok. 34° i $68^\circ 2\theta$ pochodzące od nieznannej fazy. Faza ta być może jest efektem reakcji pomiędzy bardzo reaktywną „phase II” oraz amorficznym tlenkiem glinu, co mogłoby tłumaczyć brak drugiego z efektów endotermicznych na DTA prekursora (rys. 4.16). Podczas dalszego ogrzewania prekursora ($300^\circ C-500^\circ C$) rosną krystality MgO i faza ta staje się dominującą, jednocześnie zanikają refleksy od „nieznannej” fazy. Następnie (pomiędzy $500^\circ C$ a $800^\circ C$) przypuszczalnie w wyniku reakcji pomiędzy tlenkiem magnezu a amorficznym tlenkiem glinu powstaje nieuporządkowana faza spinelowa $(Mg_{0,64}Al_{0,36})(Al_{0,82}Mg_{0,18})_2O_4$. W dalszym etapie faza ta porządkuje się a jednocześnie stanowi zarodki krystalizacji dla izostrukuralnego $\gamma-Al_2O_3$ ($840^\circ C$). W temperaturze $950^\circ C$ fazą dominującą jest już $MgAl_2O_4$, lecz analiza dyfrakcyjna pokazuje nadal obecność MgO i $\gamma-Al_2O_3$. Podczas dalszego ogrzewania, tlenek magnezu i glinu reagują ze sobą co prowadzi do uzyskania $MgAl_2O_4$. Powyżej $1100^\circ C$ jedyną obserwowaną fazą jest spinel. Doświadczenie z wygrzewaniem mieszaniny „mechanicznej” strąconych składników prekursora (rys. 4.18) dostarcza bardzo istotnej informacji dla dalszych rozważań przedstawionych w pracy. Pokazuje ono, że na przebieg przemiany mieszaniny hydrotalkitu z dawsonitem amonowym decydujący wpływ ma ujednorodnienie mieszaniny a co za tym idzie łatwość kontaktu między cząstkami obu związków.

4.4. Badania nad wpływem rodzaju stosowanych soli na właściwości prekursorów proszków spinelowych

Opisane w poprzednim rozdziale wyniki spektrometrii masowej produktów rozkładu prekursora spinelu glinowo-magnezowego strącanego kwaśnym węglanem amonu koncentrowały się na gazach występujących w największej ilości, tj. dwutlenku węgla, amoniaku i parze wodnej. Należy jednak wspomnieć, że podczas ogrzewania prekursora pojawiają się również śladowe ilości tlenków azotu NO i NO₂ (rys. 4.26).



Rys. 4.26. Widmo masowe prekursora spinelowego współstrąconego z azotanów magnezu i glinu kwaśnym węglanem amonu

Biorąc pod uwagę stosunkowo wysoką temperaturę (400°C-600°C) w której ulatnia się tlenek azotu NO można założyć, że nie jest to efekt rozkładu niewypłukanego z układu NH₃NO₃, który rozkłada się w temperaturze ~170°C [142]). Warstwowa struktura hydrotalkitu pozwala na lokowanie się w przestrzeniach międzywarstwowych wielu innych anionów, w tym również grup NO₃⁻ [137]. Ponadto, pomimo iż aniony międzywarstwowe w hydrotalkitach można w stosunkowo prosty sposób wymieniać, doświadczalnie udowodniono, że nie można całkowicie usunąć pierwotnego anionu pochodzącego z soli, z której hydrotalkit jest strącany [137]. A więc jest nieuniknione, aby w przestrzeniach międzywarstwowych hydrotalkitu nie pozostały grupy azotanowe, gdy w preparatyce zastosowane zostały azotany magnezu i glinu.

Jest to bardzo istotne z punktu widzenia przebiegu krystalizacji prekursora spinelowego. Obecność w przestrzeniach międzywarstwowych hydrotalkitu niewielkich nawet ilości anionów pochodzących z wyjściowych soli stosowanych do współstrącania mogą zmieniać zarówno sposób jego krystalizacji, jak i przebieg rozkładu. Wcześniejsze doświadczenia dotyczące otrzymywania proszków tlenku itru [143] pokazują znaczne różnice w morfologii proszków uzyskiwanych w identyczny sposób przy użyciu kilku rodzajów soli wyjściowych. Dlatego też w niniejszej pracy podjęto próbę zbadania wpływu rodzaju stosowanych soli glinu i magnezu na właściwości prekursorów spinelu glinowo-magnezowego strącanych kwaśnym węglanem amonu i proszków uzyskanych po ich prażeniu.

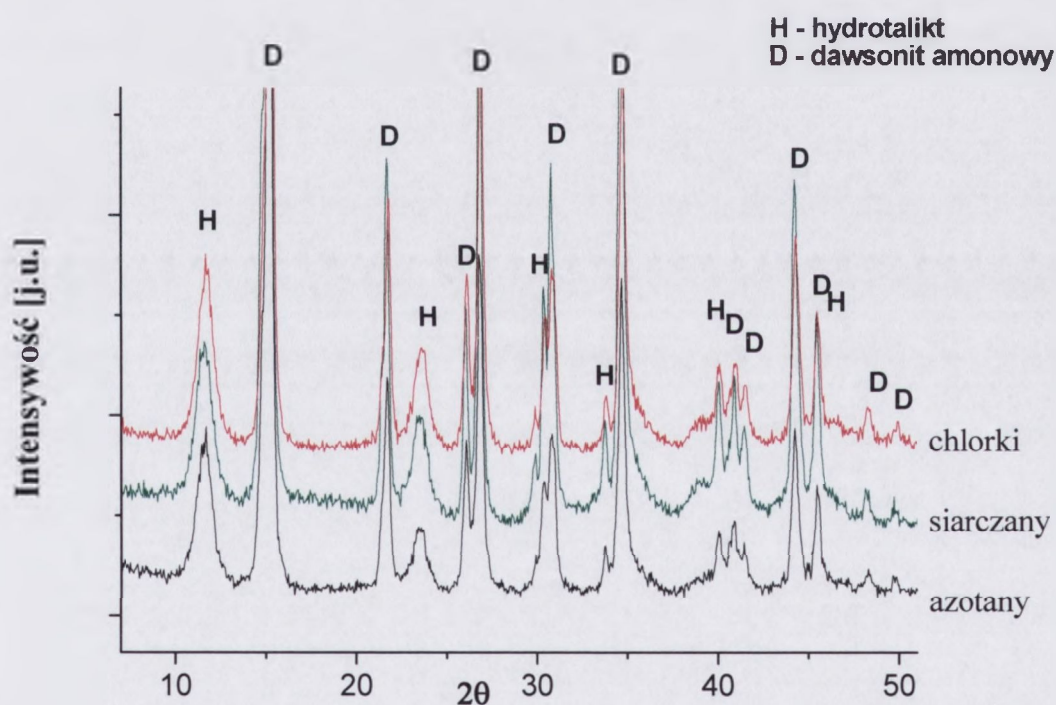
4.4.1. Procedura procesu współstrącania prekursorów spinelu glinowo-magnezowego kwaśnym węglanem amonu z azotanów, siarczanów i chlorków magnezu i glinu

Prekursory spinelu glinowo-magnezowego w tej części pracy otrzymywano metodą współstrącania w sposób zbliżony do opisanego w rozdziale 4.2.1. Do przeprowadzenia reakcji wykorzystano azotany, chlorki i siarczany magnezu i glinu produkcji Polskich Odczynników Chemicznych o czystości cz.d.a.: NH_4HCO_3 , 30% NH_4OH , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Wodne roztwory soli magnezu (0,075 M) i glinu (0,15 M) mieszano w stosunku stechiometrycznym dla spinelu magnezowo-glinowego. Następnie wkraplano je do intensywnie mieszanego roztworu kwaśnego węglanu amonu. Proces prowadzono w standardowych dla pracy warunkach, tj. temperaturze 50°C i przy pH=9,8. Po strącaniu proszki starzono przez 17 h w temperaturze 50°C lub poddawano procesowi obróbki hydrotermalnej przez 3 h w temperaturze 90°C. Następnie płukano dwukrotnie wodą destylowaną przez dekantację. W końcowym etapie płukania proszki mieszano z alkoholem etylowym, odwirowywano i ponownie przemywano alkoholem. Uzyskane proszki suszono w temperaturze pokojowej i prażono w powietrzu.

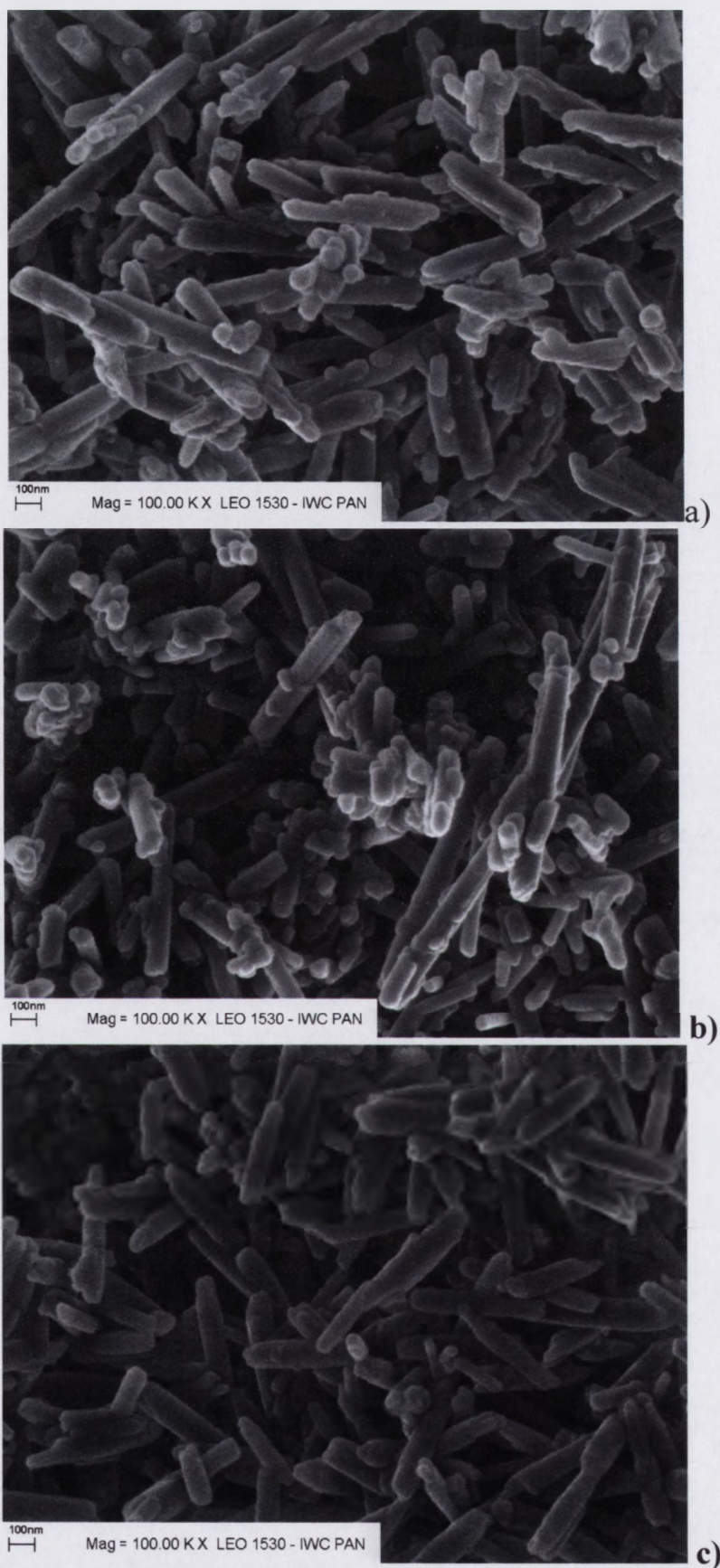
4.4.2. Porównanie prekursorów spinelu glinowo-magnezowego otrzymanych z roztworów różnych soli magnezu i glinu

W wyniku współstrącania kwaśnym węglanem amonu chlorków, azotanów lub siarczanów magnezu i glinu otrzymano białe, puszyste, rozsypujące się w dotyku proszki prekursorów $MgAl_2O_4$. Zestawienie ich dyfraktogramów rentgenowskich przedstawia rys. 4.27. We wszystkich badanych przypadkach analiza XRD pokazała dwie fazy krystaliczne: $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}\cdot 4H_2O$ (hydrotalikt) i $NH_4Al(OH)_2CO_3\cdot H_2O$ (dawsonit amonowy). Jediną różnicą pomiędzy widmami rentgenowskimi, którą można zaobserwować w przypadku współstrącania z soli siarczanowych jest większa intensywność pików pochodzących od dawsonitu co może świadczyć o jego lepszej krystalizacji.



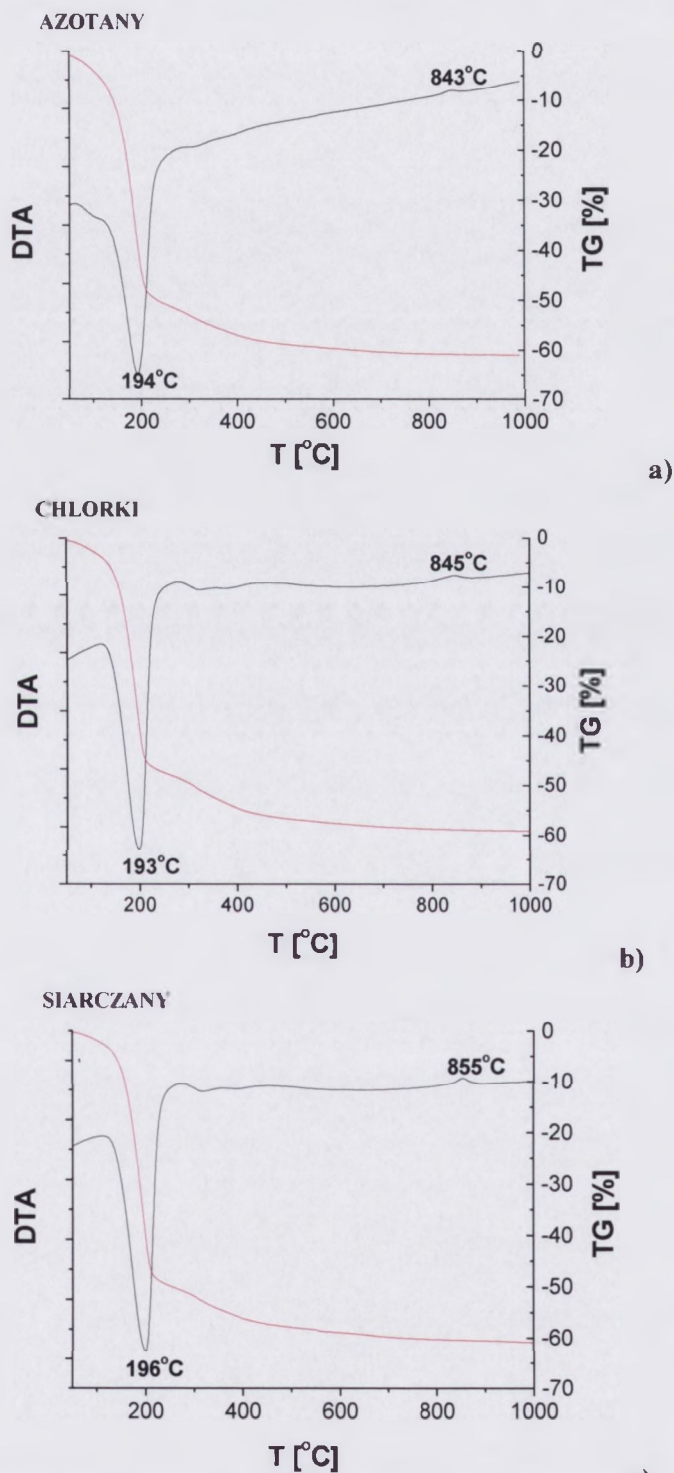
Rys. 4.27. Zestawienie dyfraktogramów prekursorów spinelowych uzyskanych z roztworów chlorków, siarczanów i azotanów

Morfologie prekursorów spinelowych uzyskanych z roztworów chlorków i azotanów są bardzo zbliżone (rys. 4.28). Proszki składają się głównie z wydłużonych cząstek o kształcie pręcików (średnica 50 nm-150 nm, długość 200 nm-500 nm), obok nich można zauważyć mniejsze i mniej liczne ziarna kuliste (średnica ok. 70 nm). W przypadku proszku współstrąconego z siarczanów widoczne jest większe zróżnicowanie rozmiarów cząstek, pojawiają się ziarna o wydłużonych kształtach sięgające rozmiarów rzędu 1,5 μm .



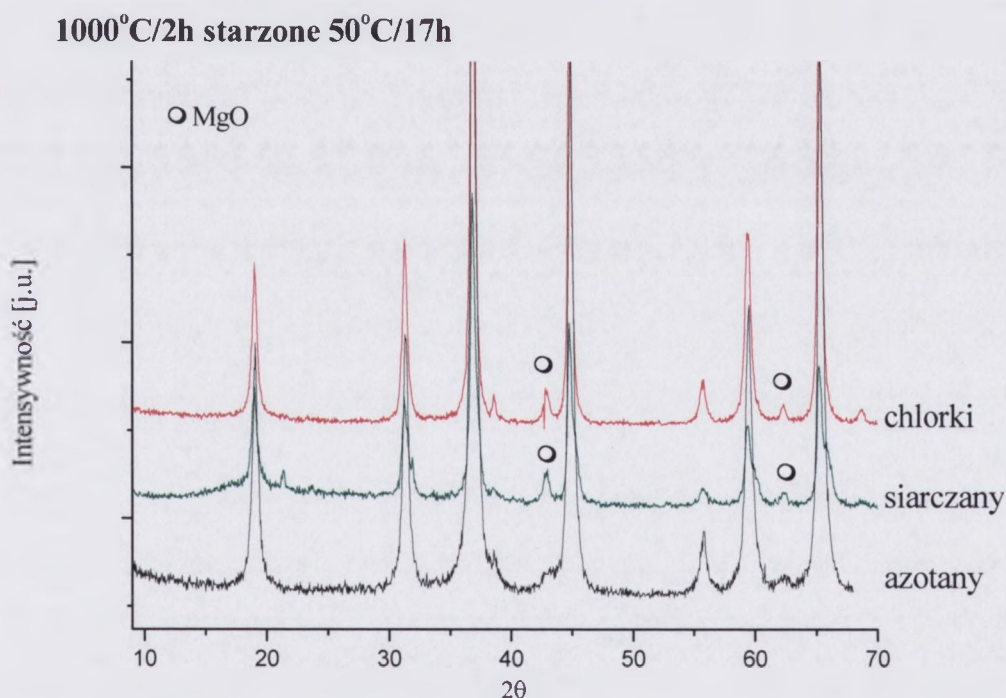
Rys. 4.28. Mikrofotografie SEM prekursorów proszków spinelowych uzyskanych na drodze współstrącania kwaśnym węglanem amonu roztworów: a) chlorków, b) siarczanów, c) azotanów glinu i magnezu (starzonych 50°C/17h)

Różnicowa analiza termiczna prekursorów współstrąconych z chlorków i z siarczanów nie różni się znacząco od wyników DTA prekursora strąconego przy użyciu azotanów (rys. 4.29). W każdym z przypadków widoczny jest silny efekt endotermiczny poniżej 200°C, i słaby efekt egzotermiczny około 840°C-855°C. Również całkowite ubytki masy dla prekursora otrzymanego z roztworu chlorków (59,13%) i siarczanów (60,53%) są zbliżone do zmierzonego dla prekursora strąconego z azotanów (61,01%).



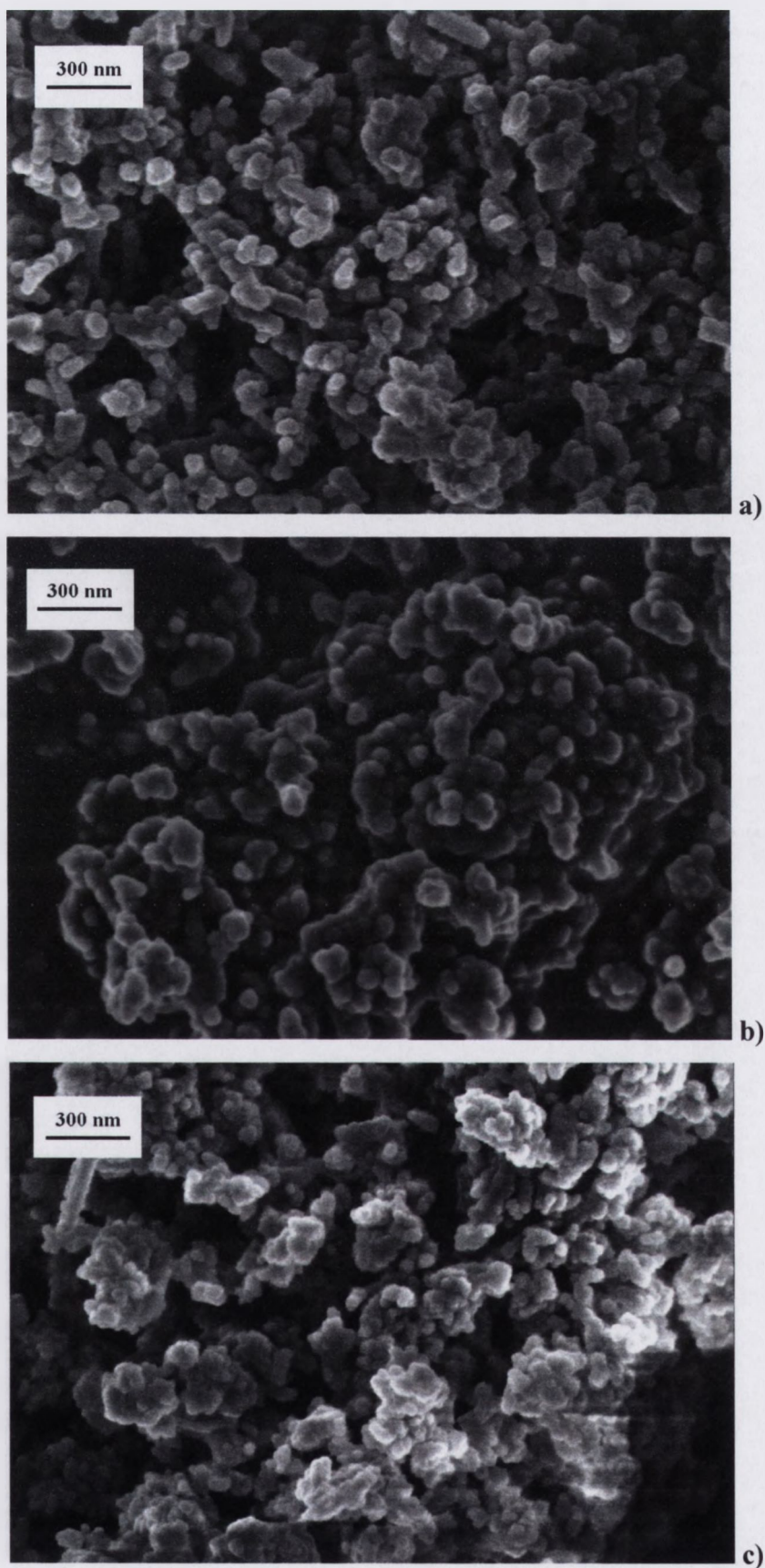
Rys. 4.29. Zestawienie wyników DTA-TG prekursorów spinelu glinowo-magnezowego otrzymanych z roztworów : a) azotanów, b) chlorków, c) siarczanów

Porównaniu poddane zostały również proszki spinelowe uzyskane po prażeniu współstrąconych prekursorów. Wszystkie proszki po prażeniu w temperaturze 1100°C były jednofazowym MgAl_2O_4 . Jednak obniżenie temperatury kalcynacji do 1000°C uwidoczniło faktyczne różnice pomiędzy nimi. Rys. 4.30 przedstawia zestawienie dyfraktogramów proszków spinelowych uzyskanych z prekursorów po prażeniu w temperaturze 1000°C z dwugodzinnym przetrzymaniem w temperaturze kalcynacji. W przypadku proszków MgAl_2O_4 otrzymanych z prekursorów współstrąconych z roztworów chlorków i siarczanów na dyfraktogramach obecne są piki pochodzące od MgO . W przypadku azotanów widoczne jest tylko lekkie poszerzenie linii spinelowej dla ok. $45^\circ 2\theta$ i niewielki zarys piku powyżej $60^\circ 2\theta$. Ponieważ analiza chemiczna żadnego z prekursorów nie wykazywała odchyżeń od stechiometrii, a wygrzewanie było prowadzone w identycznych warunkach, widać że proszek współstrącony z azotanów łatwiej ulega przekształceniu w spinel niż pozostałe dwa prekursory. W obu tych przypadkach, po prażeniu w temperaturze 1000°C reakcja w fazie stałej pomiędzy tlenkiem glinu i nadmiarowym tlenkiem magnezu nie została jeszcze zakończona.



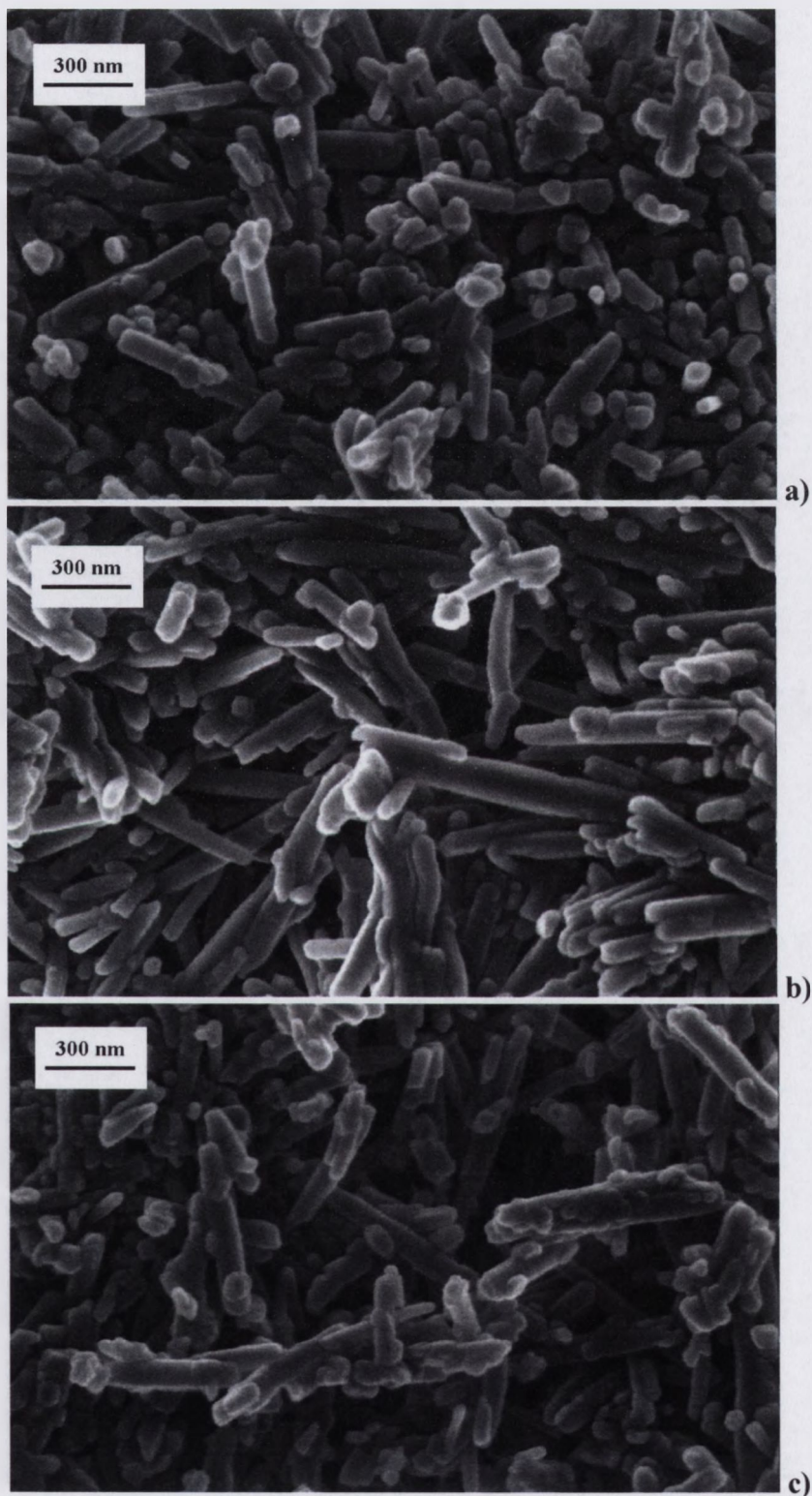
Rys. 4.30. Zestawienie dyfraktogramów proszków spinelowych otrzymanych na drodze kalcynacji prekursorów spinelowych uzyskanych z roztworów chlorków, siarczanów i azotanów magnezu i glinu

Aby porównać morfologię uzyskanych z różnych soli proszków MgAl_2O_4 po prażeniu w temperaturze 1100°C dokonano obserwacji SEM (rys. 4.31). Widoczne jest, że w każdym z przypadków proszki składają się z ziaren o wielkości 50-150 nm skupionych w agregatach przypominających kształtem ziarna ich prekursorów.



Rys. 4.31. Mikrofotografie SEM proszków spinelowych uzyskanych po prażeniu w temperaturze 1100°C współstrąconych prekursorów (starzenie $50^{\circ}\text{C}/17\text{h}$) otrzymanych z roztworów: a) siarczanów, b) chlorków, c) azotanów

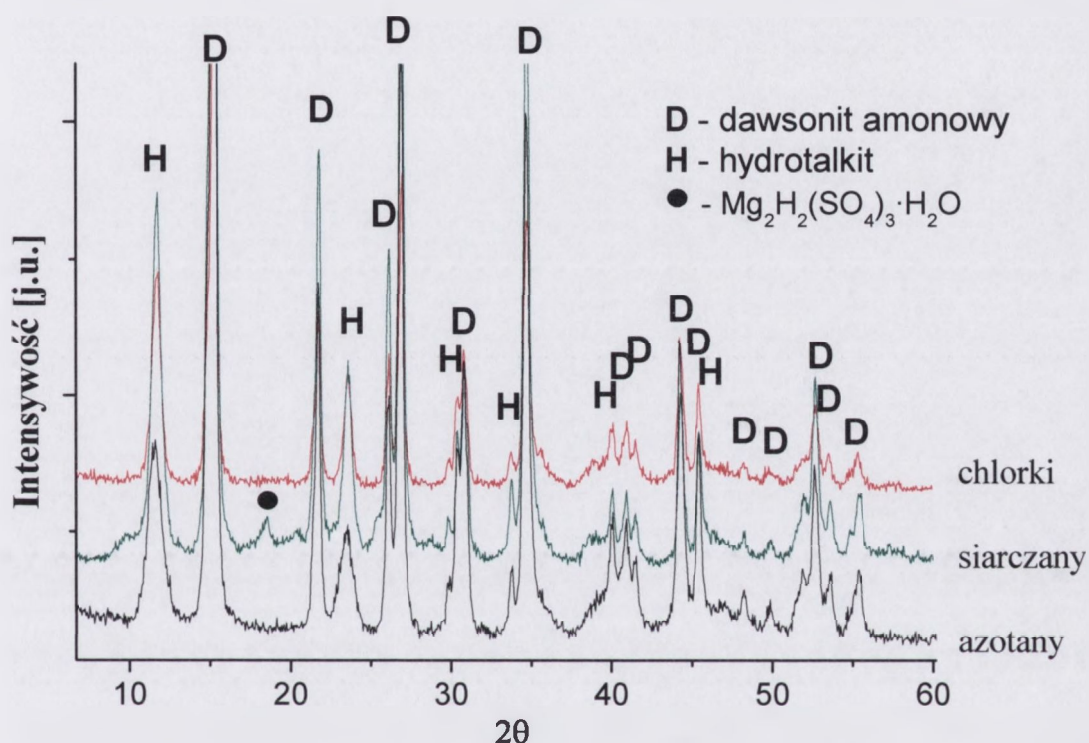
Aby sprawdzić czy proszki prekursorów uzyskanych z różnych soli również po starzeniu w warunkach innych niż środowisko reakcji będą podobne przeprowadzono próby ich obróbki hydrotermalnej w laboratoryjnym autoklawie przez 3 godziny w temperaturze 90°C. Rysunek 4.31 przedstawia zdjęcia SEM prekursorów po starzeniu w warunkach hydrotermalnych.



Rys. 4.32. Mikrofotografie SEM prekursorów proszków spinelowych uzyskanych na drodze współstrącania kwaśnym węglanem amonu z roztworów: a) chlorków, b) siarczanów, c) azotanów glinu i magnezu i starzonych w warunkach hydrotermalnych 90°C/3h

Porównanie morfologii prekursorów starzonych w warunkach reakcji (50°C/17h) (rys. 4.28) ze starzonymi w autoklawie 90°C/3h (rys. 4.32) pokazuje, że proces obróbki hydrotermalnej powoduje znaczny wzrost rozmiarów cząstek wydłużonych. Jest to szczególnie widoczne w przypadku prekursora siarczanowego.

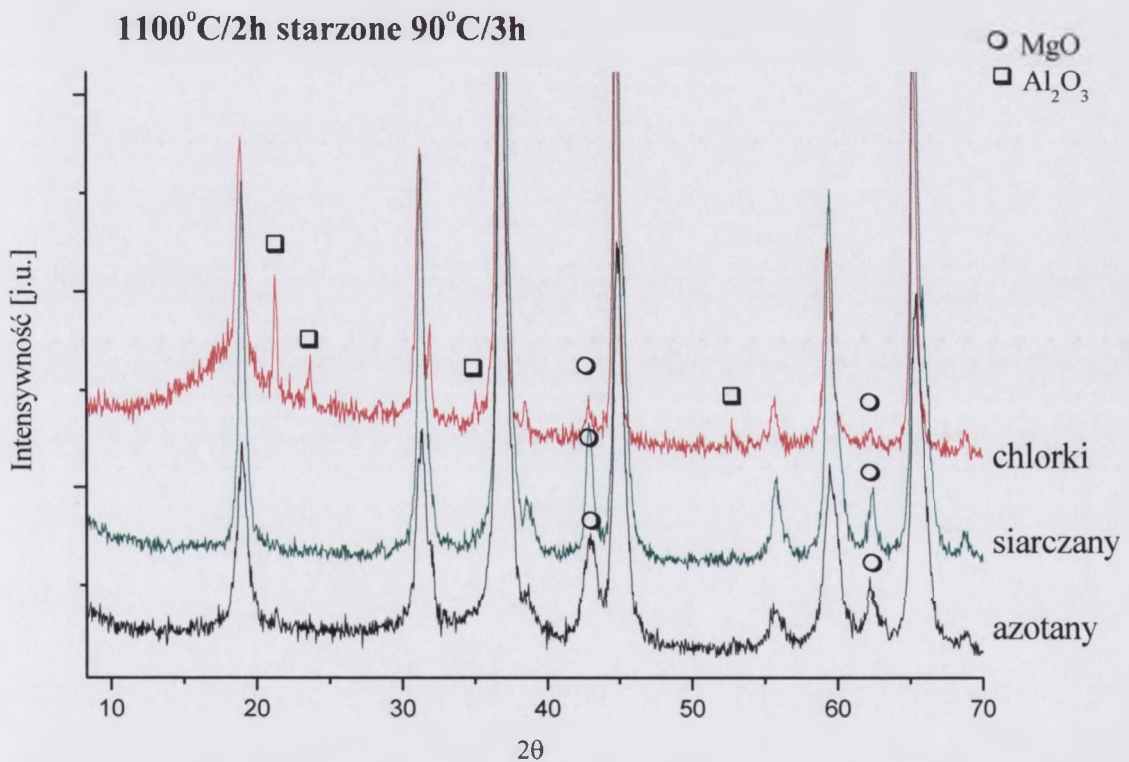
Aby sprawdzić, czy zmiana morfologii wiąże się ze zmianą składu fazowego prekursorów przeprowadzono rentgenowską analizę fazową (rys. 4.33).



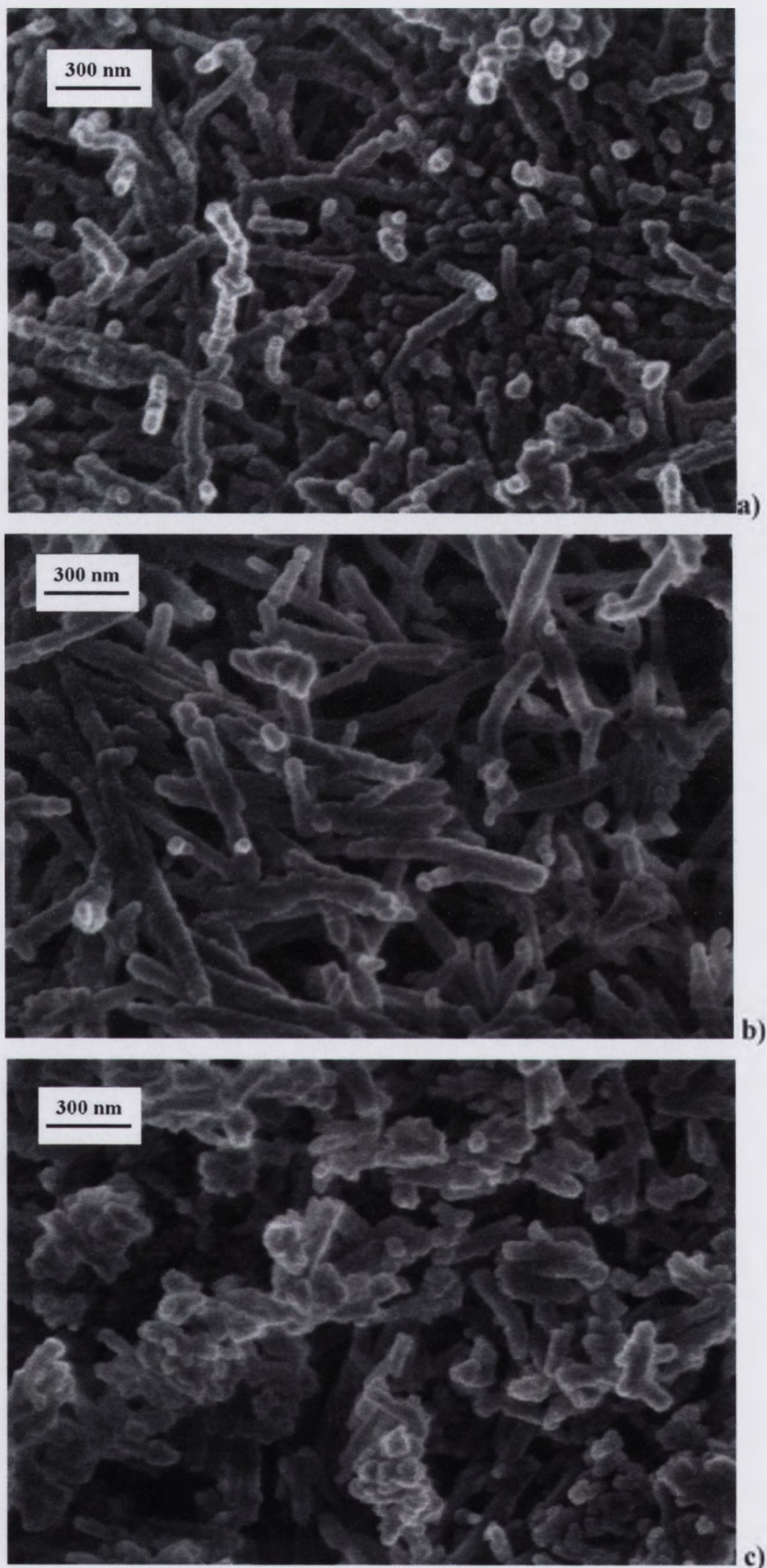
Rys. 4.33. Zestawienie dyfraktogramów prekursorów spinelowych uzyskanych z roztworów chlorków, siarczanów i azotanów po starzeniu w autoklawie 90°C/3h

Dla prekursorów pochodzących z soli azotanowych i chlorkowych nie wykazano żadnych dodatkowych faz poza, obecnymi również przy „tradycyjnym” starzeniu, hydrotalkitem i dawsonitem amonowym. Różnicą pomiędzy prekursorami starzonymi w temperaturze 50°C a poddany obróbce hydrotermalnej w 90°C jest wzrost intensywności refleksów tych ostatnich związany z lepszą krystalizacją proszków. W przypadku starzenia w warunkach hydrotermalnych prekursora otrzymanego z roztworu siarczanów, obok wymienianych poprzednio faz, tj. hydrotalkitu i dawsonitu amonowego, pojawia się dodatkowa faza $Mg_2H_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$ (refleks dla 2θ ok. 18°).

W celu oceny wpływu zmiany sposobu starzenia prekursorów na skład fazowy lub morfologię proszków po prażeniu przeprowadzono badania XRD i SEM proszków wygrzanych przez dwie godziny w temperaturze 1100°C (rys. 4.34 i rys. 4.35). Wyniki XRD pokazują, iż starzenie w warunkach hydrotermalnych nie jest korzystne dla badanych proszków, gdyż w każdym z przypadków widoczne są silne refleksy pochodzące od tlenku magnezu a dla proszku otrzymanego z roztworu chlorków widoczne są dodatkowo wyraźne piki pochodzące od α - Al_2O_3 . Oba zaobserwowane zjawiska dowodzą utrudnionej reakcji pomiędzy Al_2O_3 (pochodzącym z rozkładu dawsonitu amonowego) i MgO (pochodzącym z rozkładu hydrotalkitu). Świadczyć mogą o tym również fotografie SEM przedstawione na rys. 4.30.



Rys. 4.34. Zestawienie dyfraktogramów proszków spinelowych otrzymanych na drodze kalcynacji prekursorów spinelowych starzonych w autoklawie 90°C/3h



Rys. 4.35. Mikrofotografie SEM proszków spinelowych uzyskanych po prażeniu $1100^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ prekursorów współstrąconych z roztworów: a) chlorków, b) siarczanów, c) azotanów glinu i magnezu starzonych w warunkach hydrotermalnych w temperaturze 90°C przez 3 h

Proszki prażone przez 2 godziny w temperaturze 1100°C po starzeniu prekursorów w autoklawie przez 3 godziny w temperaturze 90°C w stosunku do proszków uzyskanych z prekursorów starzonych przez 17 godzin w temperaturze 50°C (rys. 4.31) mają znacznie mniejszy rozmiar ziarna i są silniej skupione w cząstkach o wydłużonym pokroju. Taki rodzaj budowy może mieć niekorzystny wpływ na formowanie proszków. Prawdopodobnie, jak opisali Dupont *et al.* [106], również ma wpływ na przebieg ich spiekania. Konieczność zaś prażenia w wyższych temperaturach (aby zakończona została reakcja pomiędzy MgO a Al₂O₃ prowadząca do spinelu glinowo-magnezowego) powodować może tworzenie się silniejszych agregatów proszków co może mieć wpływ na ich spiekalność. W celu oceny wpływu zmiany sposobu starzenia na spiekalność otrzymanych proszków przeprowadzono próbę ich spiekania w próżni w temperaturze 1750°C (tabela 3).

Tabela 3. Gęstość względna spieków MgAl₂O₄ uzyskanych na drodze spiekania swobodnego w próżni w temperaturze 1750°C z proszków współstrączanych AHC z różnych soli i starzonych w 50°C/17 h oraz 90°C/3 h

Rodzaj zastosowanej podczas współstrączania soli	Gęstość względna ceramik uzyskanych z proszków starzonych 50°C/17 h	Gęstość względna ceramik uzyskanych z proszków starzonych 90°C/3 h
Azotany	98,63±0,15%	97,51±0,16%
Chlorki	98,43±0,14%	96,55±0,15%
Siarczany	98,52±0,16%	97,20±0,22%

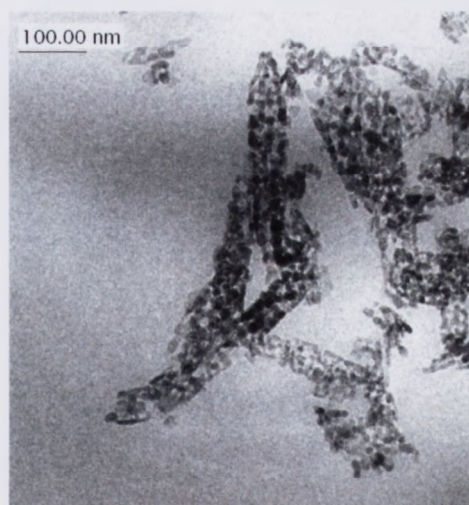
Porównanie gęstości spieków MgAl₂O₄ otrzymanych z proszków współstrączanych przy użyciu azotanów, siarczanów lub chlorków magnezu i glinu pokazuje, iż w przypadku zastosowania starzenia w warunkach reakcji (50°C, ciśnienie atmosferyczne) nie ma znacznych różnic pomiędzy spiekami. Starzenie w warunkach hydrotermalnych nie jest korzystne dla spiekalności proszków. Dla każdego z rodzajów zastosowanych soli obserwuje się niższe gęstości tworzyw z proszków poddanych starzeniu w autoklawie. Dla obu rodzajów starzenia najlepszą gęstość uzyskały ceramiki wytworzone z proszków współstrączanych z azotanów, najgorszą natomiast otrzymane z chlorków.

Podsumowując opisane w tym rozdziale badania można stwierdzić, że skład fazowy prekursorów współstrączanych z roztworów różnych soli nieorganicznych (azotanów, chlorków, siarczanów) magnezu i glinu kwaśnym węglanem amonu i starzonych w warunkach reakcji jest identyczny. Starzenie w warunkach hydrotermalnych powoduje lepszą krystalizację wszystkich prekursorów, natomiast w przypadku zastosowania soli siarczanowych po starzeniu w autoklawie w temperaturze 90°C pojawia się na widmach XRD dodatkowa faza, tj.

$Mg_2H_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$. Morfologia prekursorów zależna jest od sposobu starzenia współstrąconych proszków oraz rodzaju stosowanych soli. Po starzeniu w temperaturze $50^\circ C$ przez 17 h we wszystkich otrzymanych proszkach obecne są cząstki wydłużone (średnica 50-150 nm, długość 200 nm-1 μm) oraz mniej liczne cząstki kuliste (średnica ok. 70 nm). Po starzeniu w warunkach hydrotermalnych wydłużone ziarna są znacznie dłuższe i szersze niż w przypadku starzenia w warunkach reakcji. Największe ziarna występują w prekursorze uzyskanym z roztworu siarczanów (osiągają długość nawet rzędu 2 μm). Obserwacje SEM, pomiary XRD oraz próba spiekania proszków $MgAl_2O_4$ pokazują, że starzenie proszków prekursorów w warunkach hydrotermalnych nie jest korzystne. Spośród badanych soli (azotany, chlorki, siarczany) najkorzystniejsze, z punktu widzenia spiekalności otrzymanych proszków, okazały się być azotany. Z tego względu opisane w kolejnym rozdziale badania dotyczące wpływu temperatury procesu współstrącania na właściwości prekursorów $MgAl_2O_4$ przeprowadzone zostały dla soli azotanowych.

4.5. Określenie wpływu temperatury współstrącania na właściwości prekursorów i proszków spinelowych

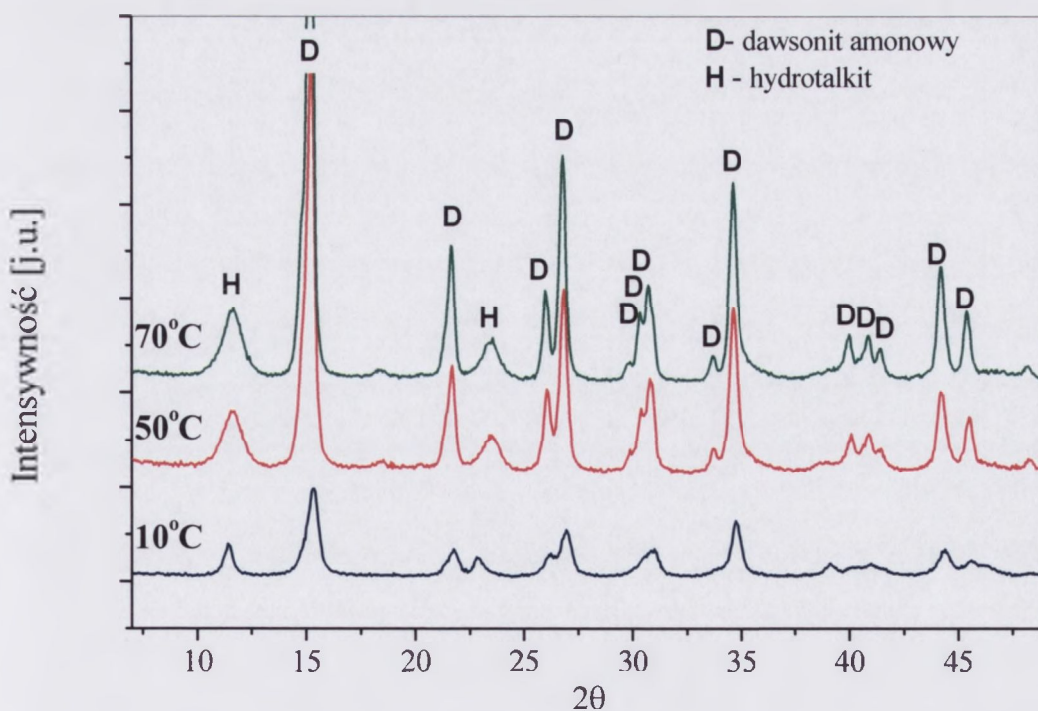
Większość badań nad otrzymywaniem proszków $MgAl_2O_4$ metodą współstrącania przy zastosowaniu kwaśnego węglanu amonu [97-103] wskazywało na wydłużony kształt ziaren prekursorów. Podobne wyniki otrzymano również w badaniach opisanych w rozdziale 4.2.2. i 4.4.2. Jak przedstawiono we wcześniejszej części pracy, obecność wydłużonych ziaren w prekursorze wpływa na morfologię otrzymanego z niego proszku po prażeniu. Ziarna spinelowe łączą się w kształty przypominające pierwotne wydłużone cząstki prekursora (rys. 4.36).



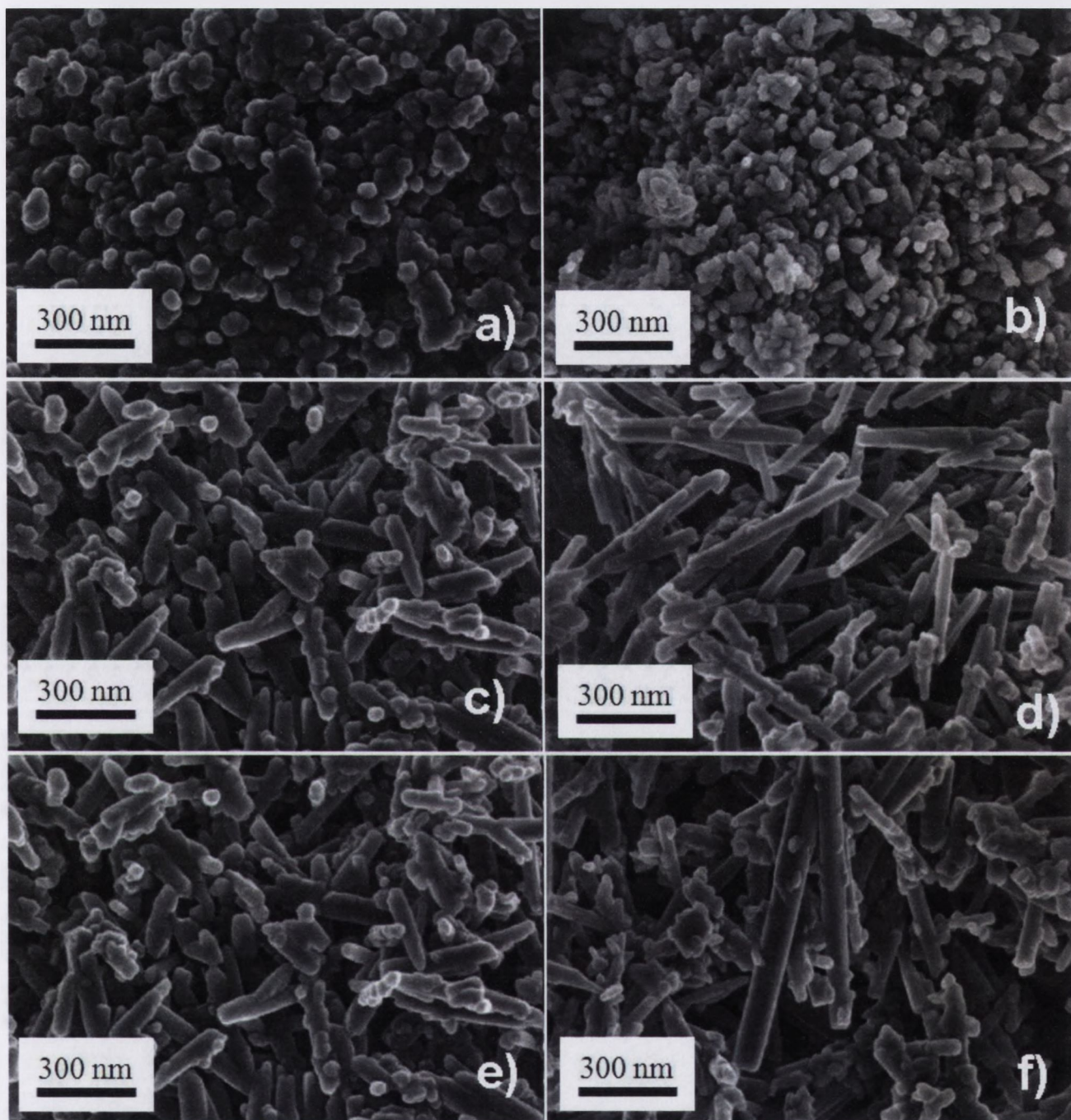
Rys. 4.36. Mikrofotografia TEM proszku uzyskanego po prażeniu w temperaturze $900^\circ C$ przez 2 h prekursora $MgAl_2O_4$ współstrąconego z azotanów magnezu i glinu kwaśnym węglanem amonu starzonego w temperaturze $50^\circ C$ przez 17 h

Podobną budowę miały również proszki Y_2O_3 badane przez Duponta *et al.* [106], co opisane zostało w części literaturowej tej pracy (rozdział 2.2.1.2). W przypadku tych badań gęstość próbek po spiekaniu proszków o ziarnach kulistych połączonych w wydłużone aglomeraty była nieznacznie mniejsza od gęstości tworzyw z proszków kulistych (odpowiednio 99,1% i 99,2% gęstości teoretycznej). Ponieważ jednak nie było dotychczas doniesień literaturowych odnośnie spiekania innych proszków o tego typu budowie, interesujące wydawało się przebadanie wpływu morfologii na spiekalność spinelu glinowo-magnezowego.

Jak opisano w części 4.3.1. wydłużonemu kształtowi aglomeratów w proszkach $MgAl_2O_4$ można zapobiegać poprzez ograniczenie wzrostu cząstek dawsonitowych w prekursorze. Przedstawione wcześniej na rys. 4.14b i 4.15 zdjęcia SEM proszków dawsonitu amonowego otrzymanego w temperaturze $50^\circ C$ i $25^\circ C$ wskazują, że obniżenie temperatury strącania jest sposobem na uzyskanie cząstek $NH_4Al(OH)_2CO_3 \cdot H_2O$ o pokroju kulistym. Aby sprawdzić, czy w podobny sposób dawsonit amonowy będzie zachowywać się również w trakcie współstrącania z hydrotalkitem wykonano serię procesów współstrącania w temperaturach od $10^\circ C$ do $70^\circ C$ (plus starzenie w warunkach reakcji przez 17 h). Wyniki rentgenowskiej analizy fazowej uzyskanych prekursorów zaprezentowano na rys. 4.37, natomiast ich mikrofotografie na rys. 4.38.



Rys. 4.37. Zestawienie dyfraktogramów prekursorów $MgAl_2O_4$ otrzymanych na drodze współstrącania soli azotanowych przy użyciu kwaśnego węgla amonowego w temperaturze $10^\circ C$, $50^\circ C$ i $70^\circ C$



Rys. 4.38. Mikrofotografie SEM prekursorów proszków spinelowych uzyskanych na drodze współstrącania kwaśnym węglanem amonu roztworów azotanów magnezu i glinu w temperaturach: a) 10°C, b) 25°C, c) 40°C, d) 50°C, e) 60°C oraz f) 70°C

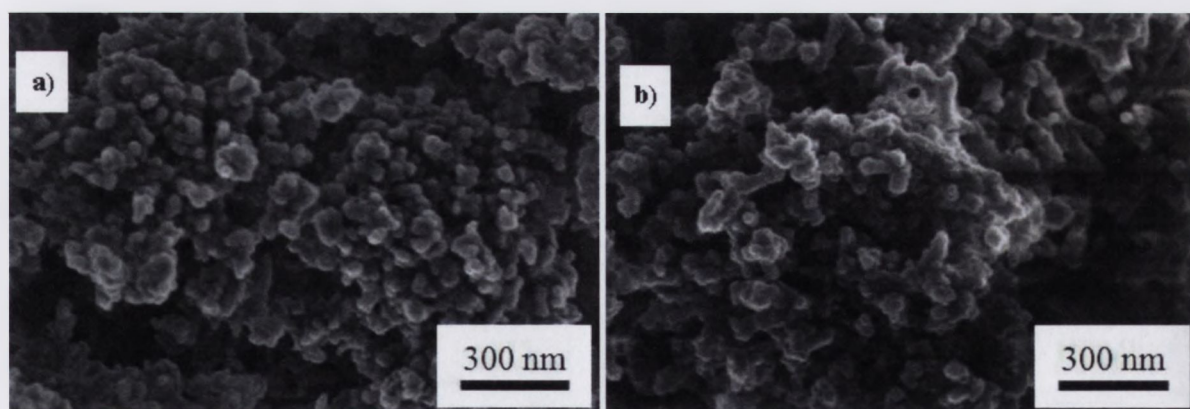
Widma XRD pokazują (rys. 4.37), że bez względu na temperaturę procesu, uzyskane na drodze współstrącania prekursorzy $MgAl_2O_4$ mają ten sam skład fazowy (mieszanina $NH_4Al(OH)_2CO_3 \cdot H_2O$ z $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$). Wyższe temperatury strącania sprzyjają jednak lepszej krystalizacji uzyskanych prekursorów (tabela 4).

Tabela 4. Rozmiar krystalitów dawsonitu amonowego w proszkach prekursora $MgAl_2O_4$ współstrąconych z soli azotanowych kwaśnym węglanem amonu

Temperatura współstrącania	10°C	25°C	40°C	50°C	60°C	70°C
Rozmiar krystalitu dawsonitu amonowego d_{XRD} [nm]	16.0	18.3	19.8	20.3	20.3	23.3

Jednocześnie ze zwiększeniem rozmiaru krystalitów dawsonitu amonowego, następuje rozrost jego cząstek w podłużne ziarna. Jedynie w przypadku proszku współstrąconego w temperaturze 10°C występują praktycznie tylko ziarna kuliste (rys. 4.38a). Począwszy od strącania w temperaturze pokojowej pojawiają się cząstki o wydłużonym kształcie (rys. 4.38b), a wraz ze wzrostem temperatury zarówno ich liczba, jak i rozmiar rosną.

Po prażeniu prekursorów o wydłużonych cząstkach, podobnie jak było opisane w poprzednich częściach pracy (rozdziały 4.2.2. i 4.4.2.), uzyskuje się proszki spinelowe o ziarnach skupionych w podłużne aglomeraty (rys. 4.39b). Takiego zjawiska nie obserwuje się dla prekursora o ziarnach kulistych (rys. 4.39a).



Rys. 4.39 Mikrofotografie SEM proszków spinelowych po prażeniu prekursorów uzyskanych na drodze współstrącania kwaśnym węglanem amonu roztworów azotanów magnezu i glinu w temperaturach: a) 10°C, b) 40°C

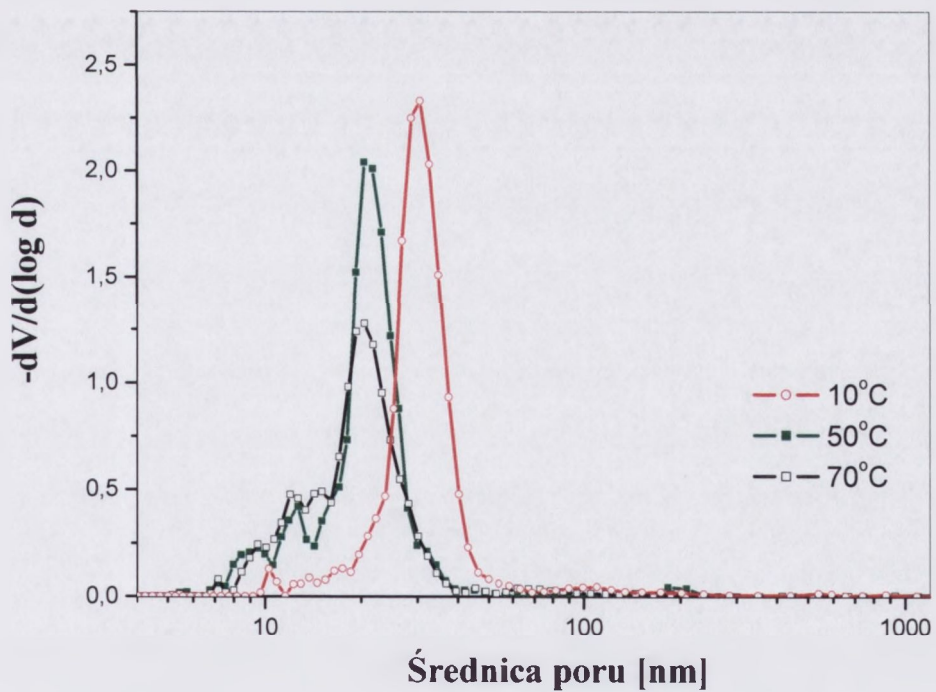
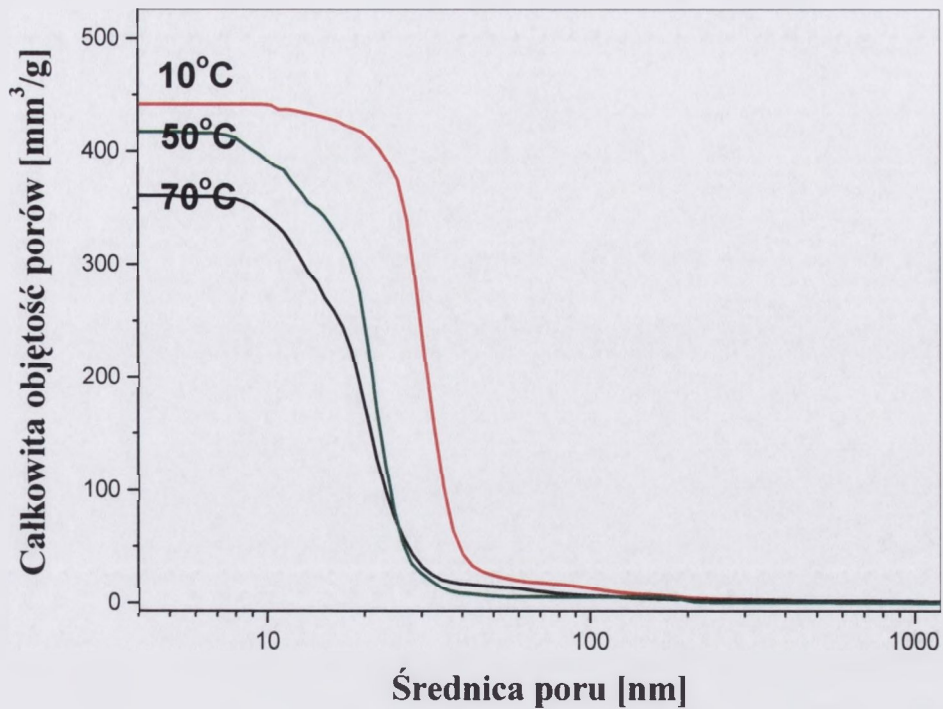
Wyniki pomiarów powierzchni właściwej proszków zmierzonych metodą BET przedstawia tabela 5.

Tabela 5. Porównanie rozwinięcia powierzchni proszków $MgAl_2O_4$ współstrąconych w temperaturach $10^\circ C$ - $70^\circ C$ i prażonych w powietrzu $1100^\circ C/2h$

Temperatura współstrącania	$10^\circ C$	$25^\circ C$	$40^\circ C$	$50^\circ C$	$60^\circ C$	$70^\circ C$
S_{BET} [m^2/g]	52,5	61,2	61,2	59,6	59,4	68,2

Zmierzone wartości rozwinięcia powierzchni proszków współstrąconych w temperaturach $25^\circ C$ - $60^\circ C$ są bardzo zbliżone i wahają się w granicach od $59,4 m^2/g$ do $61,2 m^2/g$. Zdecydowanie odmienne wartości S_{BET} mają natomiast proszki współstrącane w skrajnych temperaturach. Wartość rozwinięcia powierzchni proszku uzyskanego w temperaturze $10^\circ C$ wynosi $52,5 m^2/g$, podczas gdy proszek otrzymany w najwyższej temperaturze osiąga aż $68,2 m^2/g$. Zjawisko to może być wytłumaczone w oparciu o różnice w morfologii prekursorów. Prekursor współstrącony w temperaturze $10^\circ C$ jako jedyny ma ziarna kuliste, tworzące dość zwarte aglomeraty (rys. 4.38a). Z drugiej strony proszek strącony w najwyższej temperaturze ($70^\circ C$) ma duże, wydłużone ziarna które mają ograniczony kontakt pomiędzy sobą i tworzą luźne, porowate aglomeraty (rys. 4.38f).

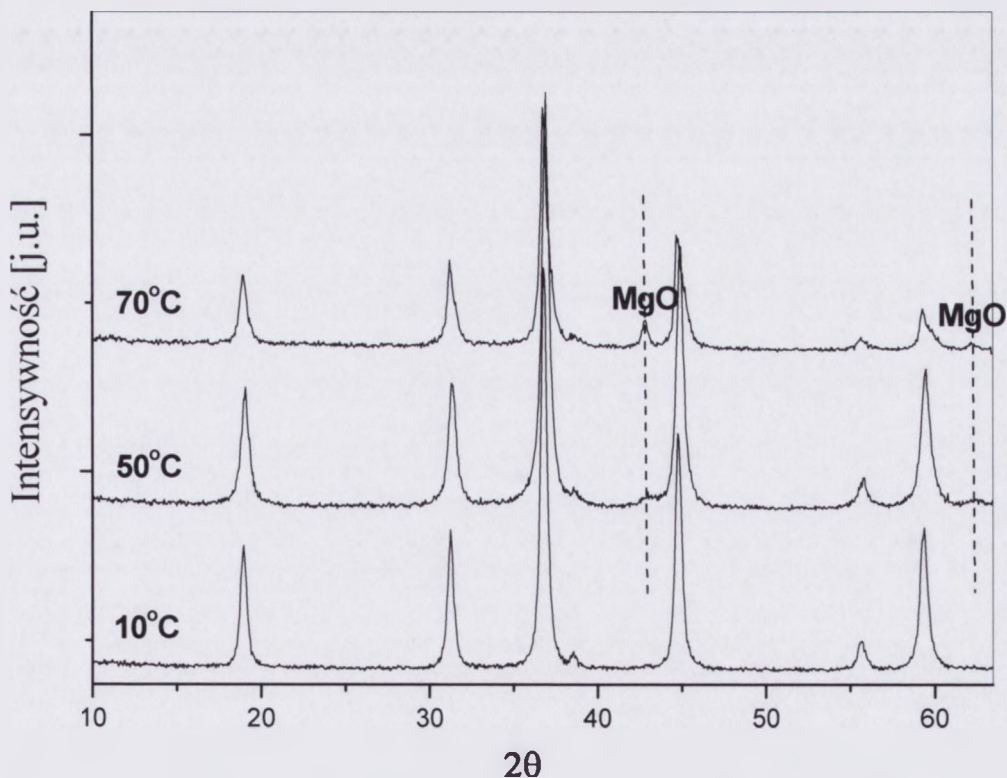
Dla sprawdzenia wpływu temperatury współstrącania na zagęszczanie proszków podczas prasowania wykonano badania porozymetryczne surowych wyprasek. Z każdego z otrzymanych proszków (bez dodatkowych operacji mielenia, dezintegracji ultradźwiękowej itp.) wytworzono próbki o średnicy 20 mm i wysokości ok. 5 mm na drodze prasowania jednoosiowego (10 MPa) i dogęszczania izostatycznego (120 MPa). Wyniki pomiarów rozkładu wielkości porów w wypraskach z proszków otrzymanych w trzech charakterystycznych temperaturach ($10^\circ C$, $50^\circ C$ i $70^\circ C$) przedstawia rys. 4.40.



Rys. 4.40. Rozkład wielkości porów w wypraskach z proszków otrzymanych na drodze współstrącania w temperaturach 10°C, 50°C i 70°C, prażonych przez 2 h w temperaturze 1100°C

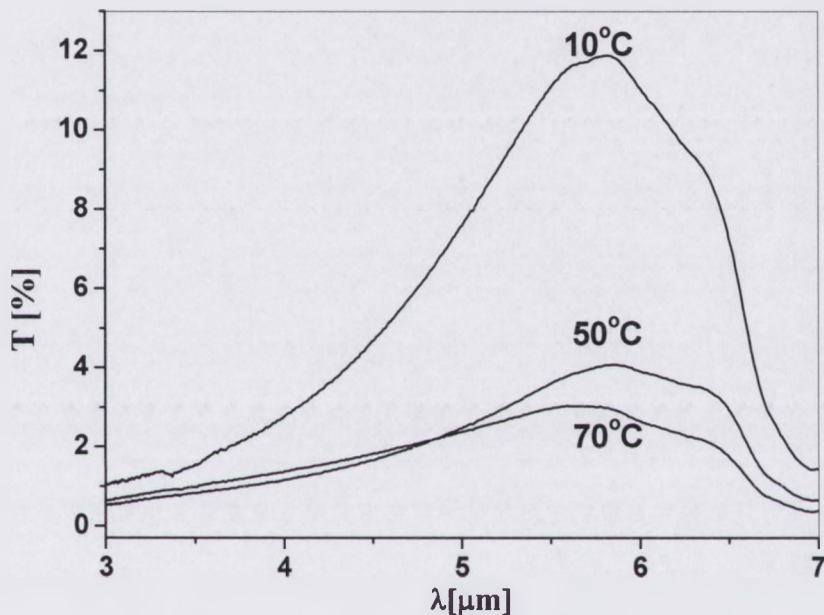
Uzyskane wyniki są dość zaskakujące albowiem pokazują, iż najkorzystniej zagęszcza się proszek uzyskany w najwyższej temperaturze strącania (70°C). Zarówno wielkość porów, jak i ich całkowita objętość jest w jego przypadku najmniejsza. Natomiast proszek uzyskany z prekursora współstrąconego w 10°C , o ziarnach kulistych, który teoretycznie powinien dobrze zagęszczać się, tworzy po prasowaniu próbki o znacznie większej porowatości sumarycznej oraz większym rozmiarze porów. Zaobserwowane różnice wiązać można ponownie z siłą połączeń w aglomeratach proszków. Jak wcześniej wspomniano, prekursorzy współstrącane w wyższych temperaturach mają bardziej porowatą strukturę, co sprzyja mniejszej aglomeracji proszków po prażeniu. Słabsza aglomeracja ma swój obraz w większych wartościach rozwinięcia powierzchni (tabela 5) jak również w lepszym zagęszczaniu (rys. 4.40).

Tworzenie się dużych, wydłużonych cząstek podczas współstrącania ma jednak również niekorzystny wpływ na właściwości proszków. Pokazują to wyniki rentgenowskiej analizy fazowej proszków prażonych w temperaturze $1100^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$ (rys. 4.41). Na widmach XRD widać wyraźnie, że proszek z prekursora strąconego w 10°C jest jednofazowym MgAl_2O_4 , podczas gdy na dyfraktogramie proszku wytworzonego z prekursora otrzymanego w temperaturze 70°C nadal widać wyraźne refleksy od MgO .



Rys. 4.41. Zestawienie dyfraktogramów proszków uzyskanych po prażeniu prekursorów otrzymanych na drodze współstrącania soli azotanowych kwaśnym węglanem amonu w temperaturze 10°C , 50°C i 70°C

Aby ostatecznie rozstrzygnąć, która z temperatur współstrącania jest najkorzystniejsza z wytworzonych proszków przygotowano próbki do spiekania (średnica 20 mm, grubość 5 mm, ciśnienie izostyczne 120 MPa). Spiekano je w piecu próżniowym Balzers w temperaturze 1750°C z dwugodzinnym przetrzymaniem. Najlepszą gęstość ($98,89 \pm 0,12\%$ gęstości teoretycznej) uzyskały próbki wytworzone z proszku współstrąconego w 10°C. Ceramiki uzyskane z proszków strącanych w wyższych temperaturach miały niższą gęstość względną, która wynosiła $98,63 \pm 0,15\%$ dla proszku strącanego w 50°C natomiast dla proszku z 70°C $98,32 \pm 0,18\%$. Lepsza gęstość próbek ma swój obraz również w wartościach transmisji zmierzonych w zakresie długości fali światła podczerwonego (rys. 4.42).



Rys. 4.42. Zależność transmisji od długości fali świetlnej próbek $MgAl_2O_4$ otrzymanych po spiekaniu w próżni w temperaturze 1750°C przez 2 godziny proszków współstrąconych w 10°C, 50°C i 70°C

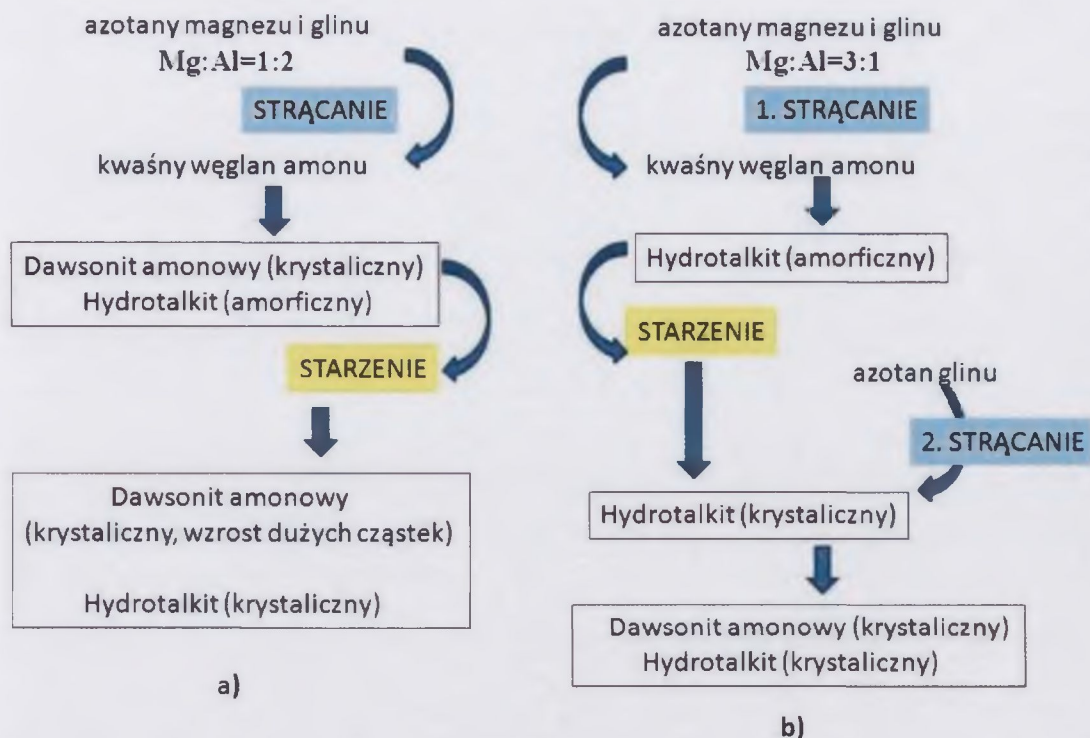
Za główną przyczynę gorszej spiekalności proszków strącanych w wyższych temperaturach można uznać obecność nieprzereagowanego MgO . Jak wiadomo, reakcja tworzenia spinelu z MgO i Al_2O_3 (przypuszczalnie w układzie istnieje $\gamma-Al_2O_3$, jednak ze względu na identyczny typ struktury ze spinelem jego obecność jest trudna do odnotowania) pociąga za sobą ~5% wzrost objętości [70], co w sposób oczywisty utrudnia spiekanie. Podniesienie jednak temperatury prażenia, które pozwoliłoby na dokończenie reakcji pomiędzy tlenkiem glinu a tlenkiem magnezu, skutkowałoby tworzeniem silniejszych połączeń między cząstkami w aglomeratach, co w efekcie końcowym obniżyłoby ich spiekalność.

Podsumowując omawiane w tym rozdziale wyniki można stwierdzić, że temperatura procesu współstrącania azotanów glinu i magnezu kwaśnym węglanem amonu ma wpływ na morfologię prekursorów (rys. 4.38) i uzyskanych po ich prażeniu proszków spinelowych (rys. 4.39). Pomimo silniejszej aglomeracji (co widać zarówno z pomiarów S_{BET} przedstawionych w tabeli 5, jak i z rozkładu wielkości porów - rys. 4.40), proszek uzyskany z prekursora o kulistych ziarnach spieka się najlepiej osiągając $98,89 \pm 0,12\%$ gęstości teoretycznej. Co prawda gęstość ta jest zbyt niska, aby uzyskana ceramika była przezroczysta, jednak osiągnięta jest w jej przypadku przeświecalność (maksymalna wartość transmisji wynosi ok. 12%, rys. 4.42).

Przedstawione wyniki sugerują, że korzystniejsze dla dobrej spiekalności proszku $MgAl_2O_4$ jest wytworzenie prekursora o drobnych i kulistych ziarnach, które w łatwy sposób będą reagować ze sobą tworząc w stosunkowo niskich temperaturach spinel. Wymuszenie kulistej morfologii prekursora można osiągnąć również w inny sposób, aniżeli obniżenie temperatury procesu. Badania nad tym zagadnieniem przedstawiono w kolejnym rozdziale.

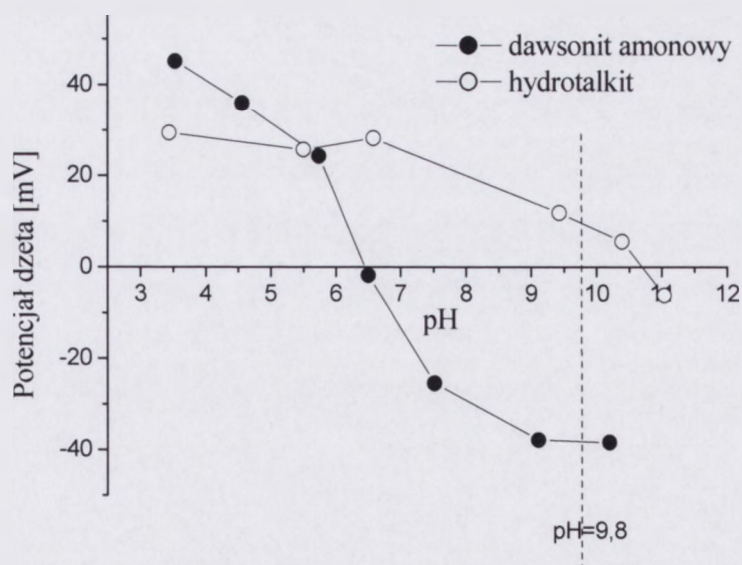
4.6. Strącanie dwustopniowe prekursorów proszków $MgAl_2O_4$

Opisane w rozdziale 4.3.1. badania dotyczące tworzenia się prekursora spinelu glinowo-magnezowego pokazały, że cząstki dawsonitu amonowego krystalizują już podczas procesu współstrącania kwaśnym węglanem amonu, podczas starzenia natomiast ulegają silnemu wzrostowi w wydłużone formy. Proces starzenia jest jednak niezbędny, aby druga z faz składowych prekursora (hydrotalkit) uległa krystalizacji. Korzystniejsza jest bowiem obecność faz krystalicznych w prekursorze. Jak wiadomo, prekursory amorficzne charakteryzują się większym skurczem suszenia, co sprzyja silniejszej aglomeracji finalnych proszków [99]. Na podstawie tych informacji powstał pomysł takiej modyfikacji procesu współstrącania według której uniknęłoby się starzenia dawsonitu amonowego, natomiast procesowi starzenia poddawany byłby tylko hydrotalkit. Główną różnicą pomiędzy zaproponowanym nowym sposobem wytwarzania prekursora $MgAl_2O_4$ w stosunku do tradycyjnego współstrącania jest rozdzielenie procesu strącania obu jego związków składowych na dwa oddzielne etapy, pomiędzy którymi następuje starzenie. Zgodnie z tym pomysłem początkowo strącany jest tylko hydrotalkit (pH=9,8, T=50°C, szybkość podawania roztworów 7 ml/min), po czym jest on starzony przez 17 h w 50°C w celu jego krystalizacji. Do tak uzyskanej zawiesiny wkraplany jest ponownie roztwór azotanu glinu, co prowadzi do wytrącenia dawsonitu amonowego. Po tej operacji zawiesina jest mieszana przez 2 h a następnie, bez kolejnego starzenia, płukana i odwirowana. Schemat ideowy zmodyfikowanej preparatyki w porównaniu do „klasycznej” metody zaproponowanej przez Li *et al.* [57,97,98] przedstawia rysunek 4.43.



Rys. 4.43. Schemat postępowania w przypadku „klasycznej” metody współstrącania prekursora spinelowego przy zastosowaniu AHC (a) i modyfikacji – metoda dwustopniowa (b)

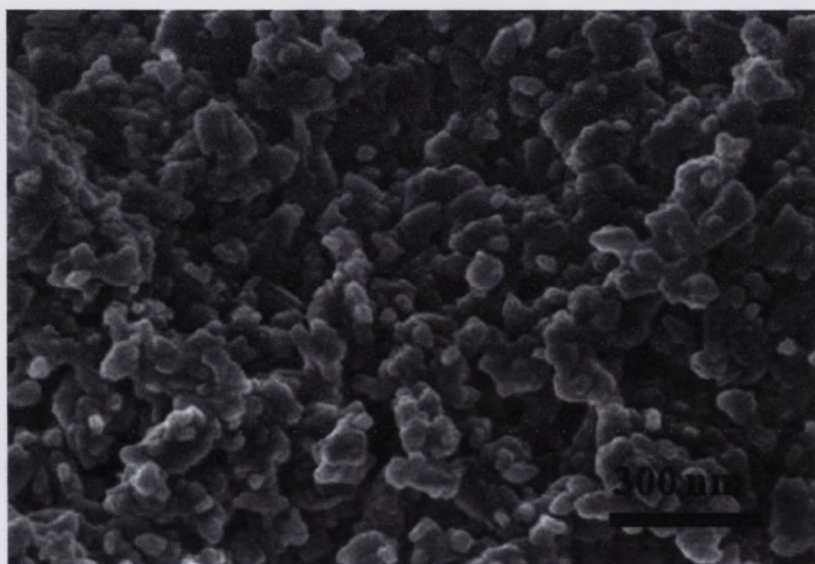
Na tym etapie badań pojawiły się wątpliwości, czy w wyniku niejednoczesnego strącania obu składników prekursora nie istnieje zagrożenie aglomeracją cząstek poszczególnych związków. Dla sprawdzenia wykonano pomiary potencjału dzeta hydrotalkitu i dawsonitu amonowego strąconych osobno (rys. 4.44).



Rys. 4.44. Zależność potencjału dzeta cząstek hydrotalkitowych i dawsonitu amonowego od pH zawiesin wodnych

Jak widać na rysunku 4.44 w warunkach reakcji ($\text{pH}=9,8$) cząstki hydrotalkitu i dawsonitu są naładowane różnoimiennie. Sytuacja taka sprzyja heteroaglomeracji cząstek [144], co z punktu widzenia jednorodności mieszaniny winno być korzystne. Dodatkowo okazuje się, że punkt izoelektryczny obu związków jest dość daleko od stosowanego podczas strącania pH równego 9,8 (punkt izoelektryczny dawsonitu występuje przy pH ok. 6,5 natomiast hydrotalkitu ok. $\text{pH}=10,8$), zatem cząstki nie powinny łączyć się w aglomeraty jednego związku.

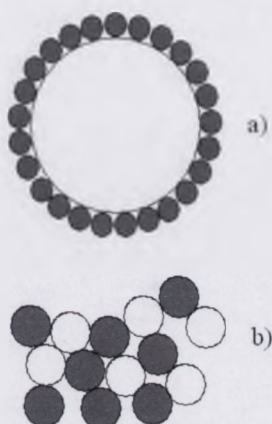
Zdjęcie prekursora spinelowego otrzymanego zaproponowaną metodą dwustopniową przedstawia rys. 4.45. Widoczne są na nim w przybliżeniu kuliste cząstki o rozmiarze ok. 100 nm. Nieliczne lekko wydłużone cząstki nie przekraczają długości 200 nm.



Rys. 4.45. Mikrofotografia SEM prekursora proszku spinelowego uzyskanego metodą „dwustopniową”

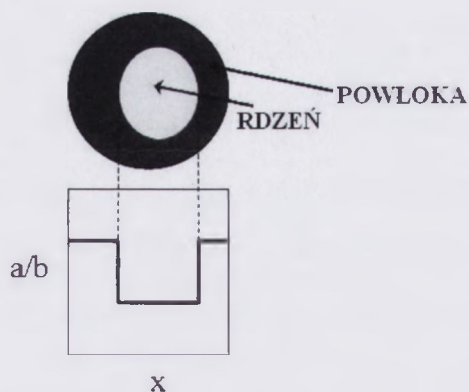
Porównanie fotografii SEM wytworzonego prekursora ze zdjęciem prekursora spinelowego uzyskanego metodą „klasyczną” przed starzeniem (rys. 4.12) a także ze zdjęciem dawsonitu amonowego otrzymanego w tych samych warunkach samodzielnie, również niestarzonego (rys. 4.14) dostarcza interesującej informacji. W obu wcześniej opisanych przypadkach, pomimo braku starzenia obecne były cząstki wydłużone. Co prawda ich liczba w przypadku współstrącania z hydrotalkitem była znacznie mniejsza niż dla samego dawsonitu amonowego, jednak w tradycyjnie uzyskanym prekursorze jeszcze przed starzeniem wyraźnie widać cząstki o długości rzędu 600 nm. Sugeruje to, że ograniczenie wzrostu cząstek dawsonitowych w prekursorze otrzymanym zaproponowaną metodą wynika nie tylko z krótszego czasu ich przebywania w zawiesinie. Przyczyny takiego zachowania należałoby upatrywać w tworzeniu się podczas strącania na powierzchni cząstek dawsonitowych warstwy, która ogranicza ich rozrost.

Jak wykazano wcześniej, w warunkach strącania ($\text{pH}=9,8$) cząstki hydrotalkitu i dawsonitu mają przeciwne ładunki powierzchniowe (rys. 4.44). W ich zawiesinie zatem mogą tworzyć się heteroaglomeraty. Heteroagregacja może przebiegać, w największym uproszeniu, na dwa sposoby [144]. Pierwszym z nich jest tworzenie uporządkowanych struktur w przypadku występowania cząstek o znacząco różnych wielkościach (rys. 4.46a). Drugim, gdy cząstki mają podobne rozmiary, jest skupianie się cząstek w agregaty o nieregularnym kształcie i ich losowym rozmieszczeniu (rys. 4.46b).



Rys. 4.46. Schematyczne przedstawienie heteroaglomeratów tworzących się w zawiesinie dwóch odmiennych proszków gdy a) wielkości cząstek obu proszków są znacząco różne, b) cząstki obu związków w zawiesinie mają podobne rozmiary [wg 144]

Nie można również wykluczyć tworzenia się na powierzchni cząstek dawsonitu amonowego cienkiej warstwy innego związku (struktura typu „rdzeń-powłoka”, „*core-shell*”). Sytuację taką prezentuje rys. 4.47.



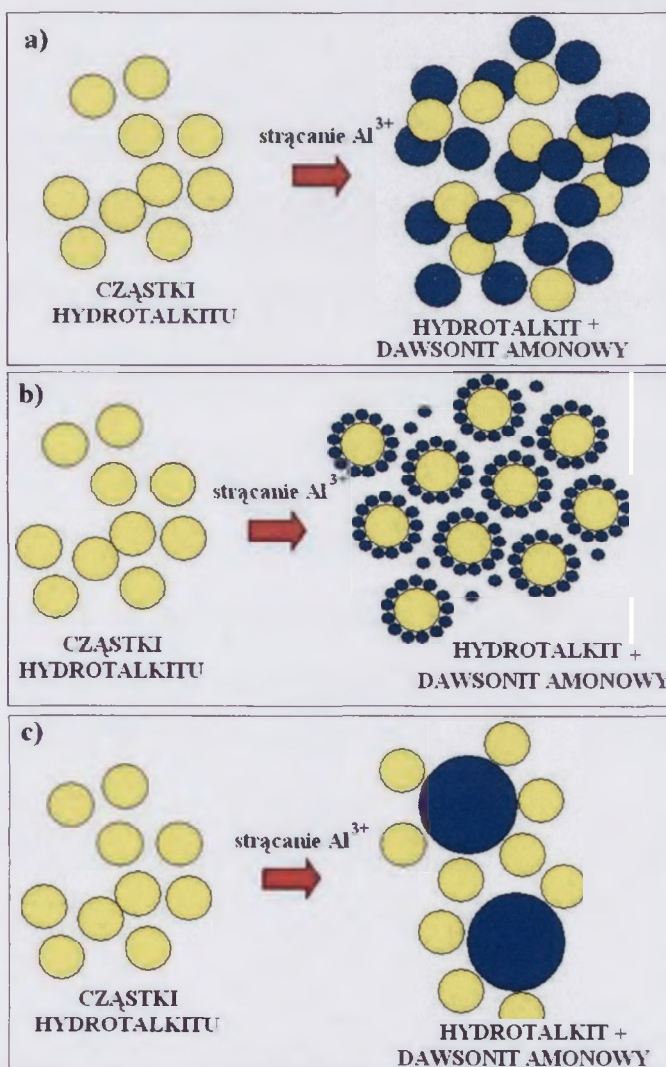
Rys. 4.47. Schematyczne przedstawienie cząstek o strukturze typu rdzeń-powłoka (a, b – odpowiednio: skład powłoki i rdzenia)

Dla sprawdzenia czy podczas strącania dwuetapowego tworzy się na powierzchni cząstek dawsonitowych warstwa, która ma wpływ na zahamowanie ich rozrostu, przeprowadzono dodatkowe badania otrzymanego prekursora. Ze względu na opisane wcześniej problemy z analizą

składu poszczególnych składników mieszanki hydrotalkitu z dawsonitem amonowym, również w tym przypadku konieczne było zastosowanie metod, które w pośredni sposób analizują skład powierzchniowy cząstek w zawiesinie. Do badań tych wybrano spektrometrię fotoelektronów (XPS) i pomiary potencjału dzeta zawiesin prekursorów.

Metoda XPS charakteryzuje się małą głębokością wnikania (ok. 10 nm). Gdy powierzchnia cząstek ma inny skład niż ich środek (cząstki typu „core-shell” [145]) lub też analizowana jest mieszanka ziaren tworzących heteroaglomeraty typu przedstawionych na rys. 4.46a, wyniki pomiaru składu chemicznego tą metodą dalekie są od rzeczywistego składu całości próbki. Porównanie analizy składu wykonanej metodą XPS z pomiarem przy użyciu metody, która analizuje materiał objętościowo (np. spektrometrii emisyjnej, ICP) może wskazać na różnice w składzie powierzchni i wnętrza ziaren.

Dla interpretacji uzyskanych przy zastosowaniu metody XPS wyników niezbędne jest rozważenie, jak hipotetycznie mogą zachowywać się strącone do zawiesiny hydrotalkitu cząstki dawsonitowe (drugi etap strącania dwustopniowego). Możliwe scenariusze przedstawia rys. 4.48.



Rys. 4.48. Schematyczne przedstawienie heteroaglomeratów tworzących się w zawiesinie hydrotalkitu z dawsonitem uzyskanych na drodze strącania dwustopniowego

Jeżeli do zawiesiny cząstek hydrotalkitowych strącany jest dawsonit amonowy, może on krystalizować w postaci cząstek o rozmiarze ziaren znacznie mniejszym (rys. 4.48b), o rozmiarze większym (rys. 4.48c) lub zbliżonym do wielkości cząstek hydrotalkitowych (rys. 4.48a). Gdy oba związki występujące w zawieszynie mają zbliżony rozmiar ziaren (rys. 4.48a) tworzą się heteroaglomeraty o losowym rozmieszczeniu cząstek. Wyniki analizy XPS nie odbiegają wówczas od pomiaru składu wykonanego metodą ICP. Gdy cząstki dawsonitu są mniejsze niż cząstki hydrotalkitowe (rys. 4.48b), otaczają one ziarna $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}\cdot 4H_2O$ tworząc na ich powierzchni warstwę bogatą w glin. Pomiar XPS pokazywałby w tym przypadku nadmiar glinu w stosunku do stechiometrii (stosunek glinu do magnezu większy od 2). W sytuacji natomiast gdy cząstki $NH_4Al(OH)_2CO_3\cdot H_2O$ są większe od hydrotalkitowych (rys. 4.48c), są one otaczane przez mniejsze ziarna $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}\cdot 4H_2O$. Pomiar XPS pokazuje wtedy nadmiar magnezu w stosunku do stechiometrii (stosunek glinu do magnezu jest mniejszy od 2).

Zestawienie wartości stosunków molowych glinu do magnezu zmierzonych spektrometrią fotoelektronów (XPS) oraz spektrometrią emisyjną (ICP) dla dwóch prekursorów o kulistych ziarnach, tj. prekursora współstrąconego w $10^\circ C$ i prekursora strącanego metodą dwustopniową w $50^\circ C$ przedstawiono w tabeli 6.

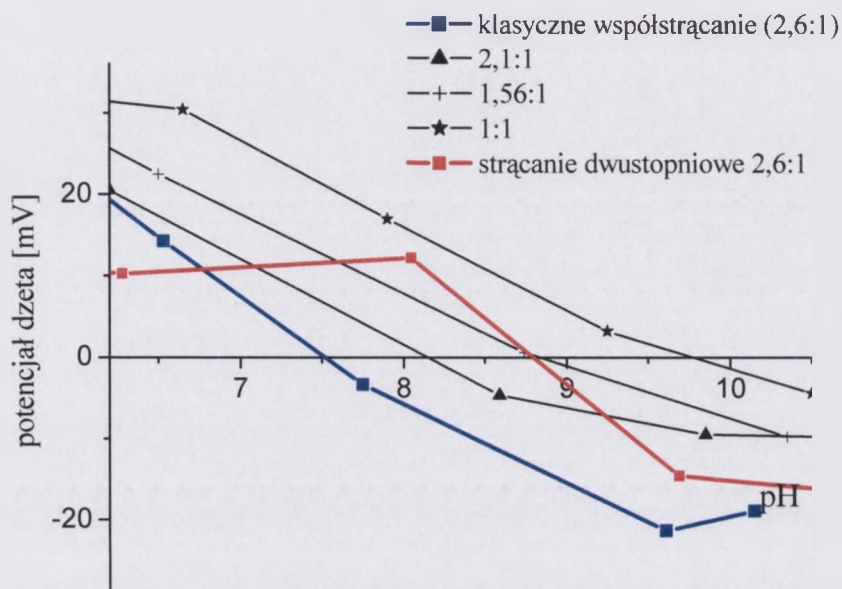
Tabela 6. Stosunek molowy glinu do magnezu w prekursorach spinelowych otrzymanych metodą współstrącania i metodą strącania dwustopniowego zmierzony przy użyciu spektrometrii fotoelektronów (XPS) oraz spektrometrii emisyjnej (ICP)

Sposób pomiaru	Stosunek molowy Al:Mg w prekursorach	
	Współstrącanie w $10^\circ C$	Strącanie dwustopniowe
Al/Mg (ICP)	2,09	2,07
Al/Mg (XPS)	2,09	1,08

Wyniki analizy chemicznej metodą ICP wskazują, że w obu prekursorach występuje nieznaczne odchylenie od stechiometrii w kierunku nadmiaru glinu. O ile w prekursorze współstrąconym w $10^\circ C$ obie metody pomiarowe (tj. ICP i XPS) dają identyczny wynik stosunku molowego glinu do magnezu, w przypadku proszku strącanego metodą dwustopniową wynik uzyskany metodą spektrometrii fotoelektronów jest znacząco inny od analizy chemicznej metodą ICP. Stosunek molowy glinu do magnezu zmierzony metodą analizującą głównie powierzchnię cząstek (XPS) jest prawie dwukrotnie niższy aniżeli ten sam stosunek uzyskany w wyniku analizy objętościowej metodą ICP. Fakt ten sugerowałby występowanie sytuacji przedstawionej na rys.

4.48c lub też istnienie na powierzchni cząstek dawsonitu amonowego warstwy związku zawierającego kationy magnezu (struktura „rdzeń-powłoka”).

Wykonane pomiary potencjału dzeta przedstawione na rys. 4.49 sugerują również, że powierzchnia cząstek proszku strącanego metodą dwustopniową różni się od proszku współstrącanego, co przejawia się w zmianie przebiegu krzywej zależności potencjału ζ od pH zawiesiny.

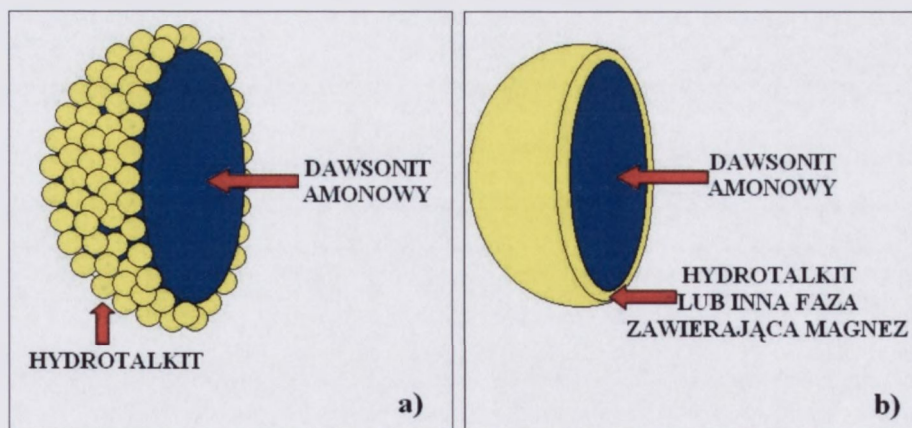


Rys. 4.49. Zależność potencjału dzeta mieszanin hydrotalkitu z dawsonitem amonowym współstrąconych tradycyjnie w 50°C (mieszanina o stosunku masowym dawsonitu amonowego do hydrotalkitu o składzie odpowiadającym stechiometrii spinelu glinowo-magnezowego, tj. 2,6:1 oraz o większym udziale hydrotalkitu, tj. 1,56:1 i 1:1) oraz otrzymanej metodą dwustopniową

Jak widać, krzywe zależności potencjału dzeta od pH mieszanin o tym samym składzie (stosunek masowy dawsonitu amonowego do hydrotalkitu równy 2,6:1) lecz otrzymanych dwiema metodami, tj. metodą dwustopniową i współstrącaniem w 50°C przebiegają w odmienny sposób. Punkt izoelektryczny dla mieszaniny współstrąconej przypada na pH=7,5, natomiast dla mieszaniny uzyskanej metodą dwustopniową występuje ok. pH 8,8 a zatem w podobnym położeniu jak dla mieszaniny współstrąconej o znacznie większym udziale molowym hydrotalkitu (stosunek masowy $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ do $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ równy 1,56:1). Również charakter przebiegu krzywej potencjału dzeta w funkcji pH mieszaniny dwustopniowej różni się znacząco od obserwowanego dla mieszaniny współstrąconej i przypomina krzywą obserwowaną dla hydrotalkitu (rys. 4.44).

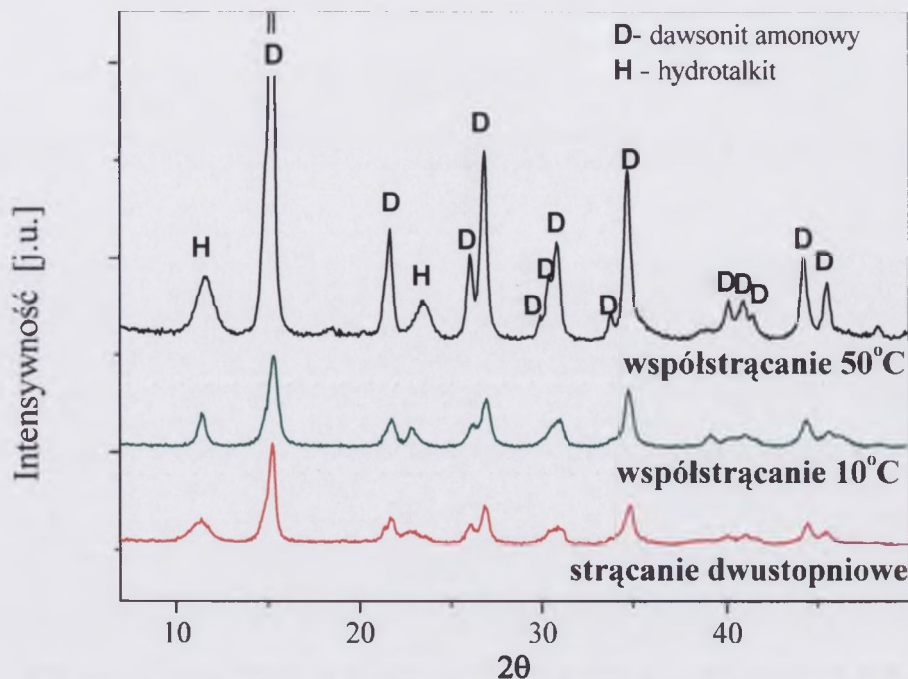
Zarówno pomiary wykonane za pomocą spektrometrii fotoelektronów, jak i pomiary potencjału dzeta sugerują, że w prekursorze strącanym metodą dwustopniową powierzchnia cząstek dawsonitu amonowego pokryta jest warstwą związku o innym składzie chemicznym. Porównanie analiz składu prekursora metodami XPS i ICP pokazuje bowiem, że na powierzchni cząstek prekursora zawartość magnezu jest znacznie wyższa niż w ich wnętrzu. Natomiast przebieg krzywej potencjału ζ w funkcji pH prekursora strącanego metodą dwustopniową znacząco różni się od prekursora współstrącanego i przypomina charakterem krzywą potencjału dzeta hydrotalkitu.

Jak wspomniano wcześniej, istnieją teoretycznie dwa sposoby, według których cząstki dawsonitu amonowego mogą być otaczane przez warstwę zawierającą kationy magnezu. W pierwszym przypadku warstwa ta składa się z drobnych cząstek hydrotalkitu przyłączonych do powierzchni dawsonitu amonowego na skutek odmiennych ładunków powierzchniowych ziaren obu związków (rys. 4.50a). Drugim ze sposobów jest tworzenie struktur „rdzeń-powłoka” (rys. 4.50b), w których ziarna $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ stanowią rdzeń a faza zawierająca kationy Mg^{2+} tworzy warstwę na ich powierzchni. Niestety, nie jest możliwa weryfikacja doświadczalna hipotez. Bardziej jednak prawdopodobna wydaje się być heteroaglomeracja. Bez względu na sposób w jaki cząstki dawsonitu amonowego otaczane są przez inny, bogaty w magnez związek, ten rodzaj budowy prekursora spinelu glinowo-magnezowego strącanego dwustopniowo może tłumaczyć ograniczenie wzrostu cząstek dawsonitowych.



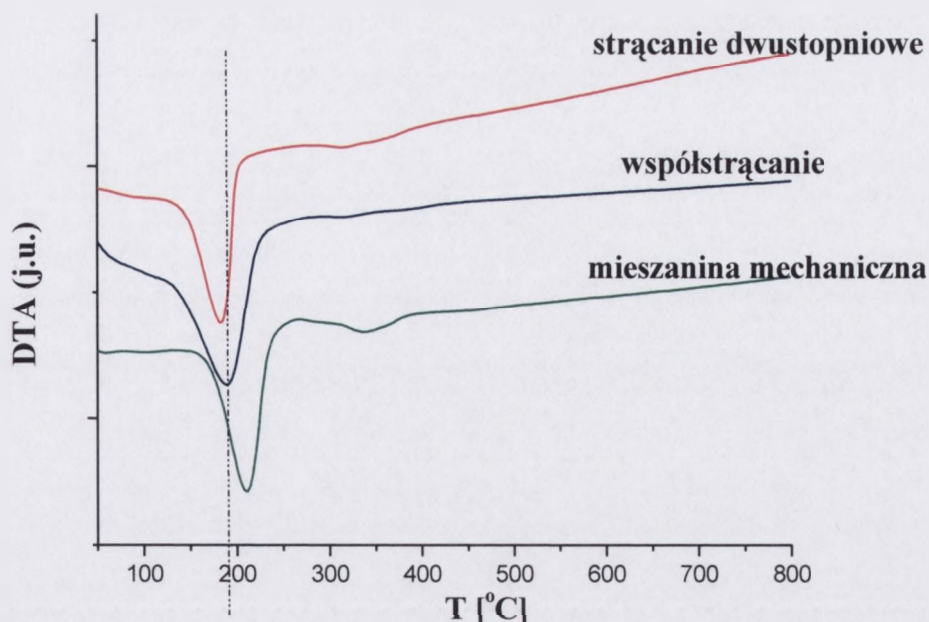
Rys. 4.50. Schematyczne przedstawienie na przekroju cząstki hipotetycznych sposobów pokrywania ziaren dawsonitu amonowego fazą bogatą w magnez: a) heteroaglomeracja z hydrotalkitem, b) struktura „rdzeń-powłoka”

Przedstawiony na rys. 4.51 dyfraktogram prekursora otrzymanego metodą dwustopniową na tle wyników XRD prekursorów współstrąconych w 10°C i 50°C pokazuje, że składa się on tylko z dwóch faz krystalicznych: $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}\cdot 4H_2O$ i $NH_4Al(OH)_2CO_3\cdot H_2O$.



Rys. 4.51. Zestawienie dyfraktogramów prekursorów $MgAl_2O_4$ otrzymanych na drodze współstrącania w temperaturze 10°C, i 50°C oraz strącania dwustopniowego w 50°C

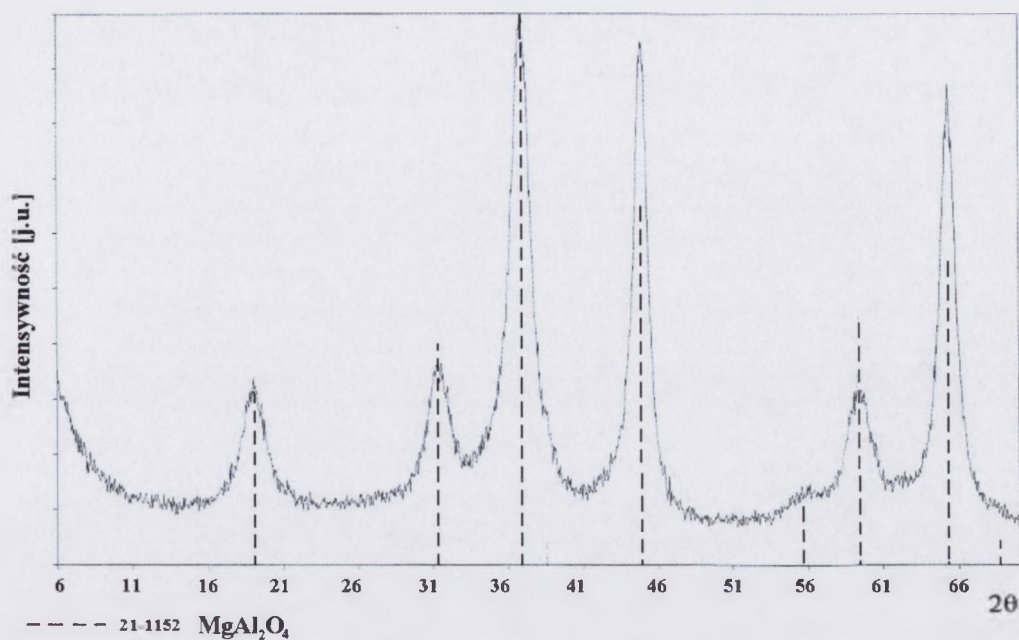
Mimo prowadzenia wszystkich etapów preparatyki strącania dwuetapowego w temperaturze 50°C widoczne jest, że proszek ten pod względem intensywności refleksów bardziej przypomina prekursor współstrącony w 10°C niż w 50°C. Rozmiar krystalitu dawsonitu amonowego obliczony z poszerzenia refleksu XRD dla prekursora otrzymanego w trakcie strącania dwustopniowego (14 nm) jest nawet mniejszy niż dla proszku współstrąconego w 10°C (16 nm). Prawdopodobnie ma to związek z opisanym wcześniej tworzeniem się warstwy na ziarnach dawsonitowych, która uniemożliwia ich wzrost. Jej obecność ma także korzystny wpływ na przebieg procesu rozkładu prekursora i jego przemiany w spinel glinowo-magnezowy. Widać to z porównania krzywych różnicowej analizy termicznej prekursora współstrąconego, otrzymanego metodą dwustopniową i dawsonitu amonowego zmieszanego mechanicznie z hydrotalkitem (rys. 4.52).



Rys. 4.52. Zestawienie krzywych DTA prekursora strącanego dwustopniowo, współstrąconego oraz mieszaniny mechanicznej dawsonitu amonowego z hydrotalkitem

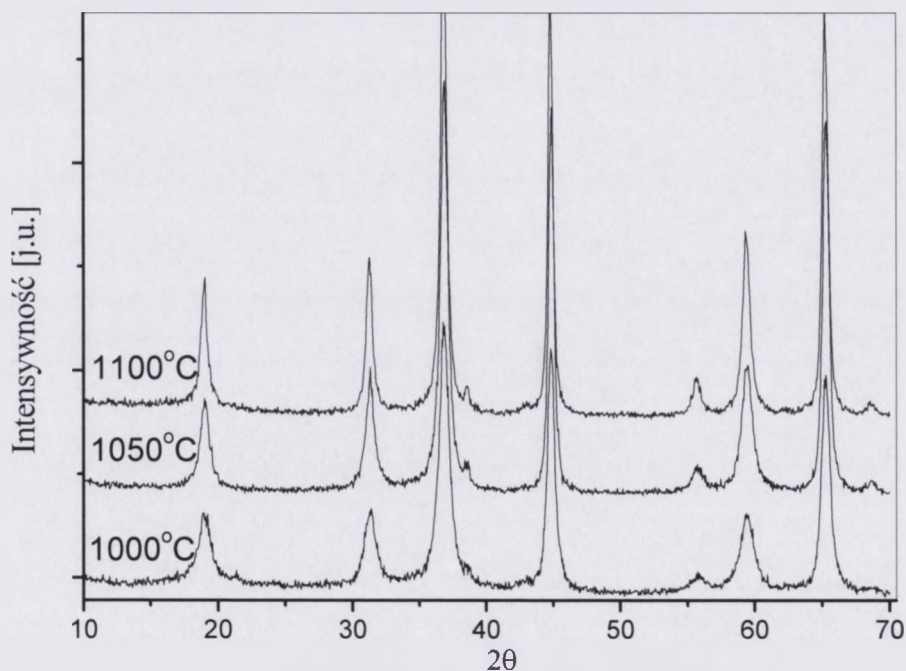
Porównanie temperatur odpowiadających minimom efektów endotermicznych na krzywych DTA prekursora współstrąconego i prekursora otrzymanego metodą dwustopniową wskazuje, iż rozkład prekursora strąconego metodą dwustopniową następuje w niższej temperaturze niż otrzymanego klasycznym współstrącaniem. Minimum efektu endotermicznego wyraźnie przesuwa się w kierunku niższych temperatur poczynając od mieszaniny mechanicznej (214°C), poprzez współstrącanie (194°C) aż do temperatury 183°C w przypadku prekursora strąconego dwustopniowo. Fakt ten może świadczyć o lepszym kontakcie pomiędzy cząstkami obu związków w prekursorze strącanym dwustopniowo. Jest to niezmiernie interesująca obserwacja, albowiem pokazuje, że bardzo jednorodne rozmieszczenie cząstek w proszku prekursora (które z założenia gwarantuje metoda współstrącania) może być jeszcze doskonalsze poprzez wymuszenie dalszego uporządkowania cząstek w prekursorze strącanym dwustopniowo.

O bardzo dobrym kontakcie między cząstkami prekursora świadczyć może również fakt, iż prażenie w bardzo niskiej temperaturze (900°C), przez stosunkowo krótki czas (30 minut) pozwala już na otrzymanie jednofazowego proszku spinelowego (rys. 4.53). Wielkość kryształitu otrzymanego w tej temperaturze proszku $MgAl_2O_4$ obliczona z poszerzenia refleksu XRD wynosi 8 nm.



Rys. 4.53. Dyfraktogram proszku $MgAl_2O_4$ otrzymanego po prażeniu w $900^\circ C/30min$ prekursora otrzymanego metodą strącania dwustopniowego

Dalsze zwiększenie temperatury prażenia prekursora wpływa zarówno na wzrost rozmiaru krystalitów, jak również na aglomerację proszku (rys. 4.54, tabela 7). Dysproporcja pomiędzy obliczonymi rozmiarem krystalitów d_{hkl} i rozmiarem cząstek d_{BET} jest znacznie mniejsza w przypadku prażenia w $1000^\circ C$, niż jest to w przypadku proszku prażonego w $1100^\circ C$.

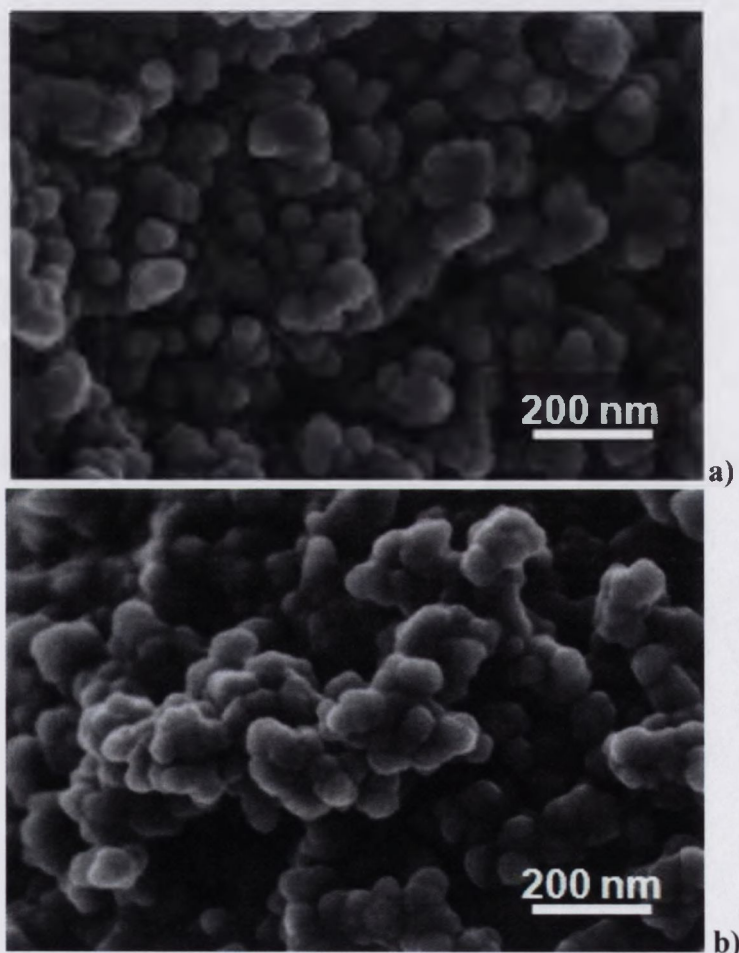


Rys. 4.54. Zestawienie dyfraktogramów proszków $MgAl_2O_4$ otrzymanych na strącania dwustopniowego i prażonych w temperaturach $1000^\circ C$, $1050^\circ C$ i $1100^\circ C$

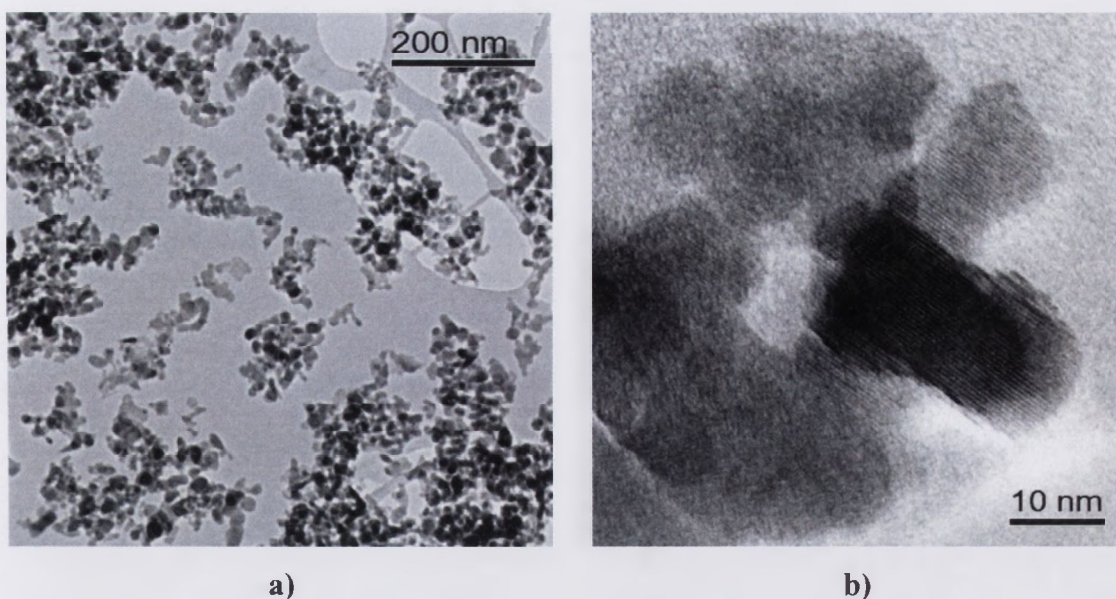
Tabela 7. Porównanie rozwinięcia powierzchni S_{BET} , rozmiaru cząstek d_{BET} obliczonych na jej podstawie i rozmiaru krystalitu d_{hkl} wynikającego z poszerzenia refleksu XRD w proszku uzyskanym z prekursora strącanego dwustopniowo prażonego w powietrzu w temperaturze 1000°C i 1100°C

	Prażenie 1000°C/2h	Prażenie 1100°C/2h
S_{BET} (m ² /g)	92,52	54,57
d_{BET} (nm)	18,1	30,7
d_{hkl} (nm)	12,6	18,9

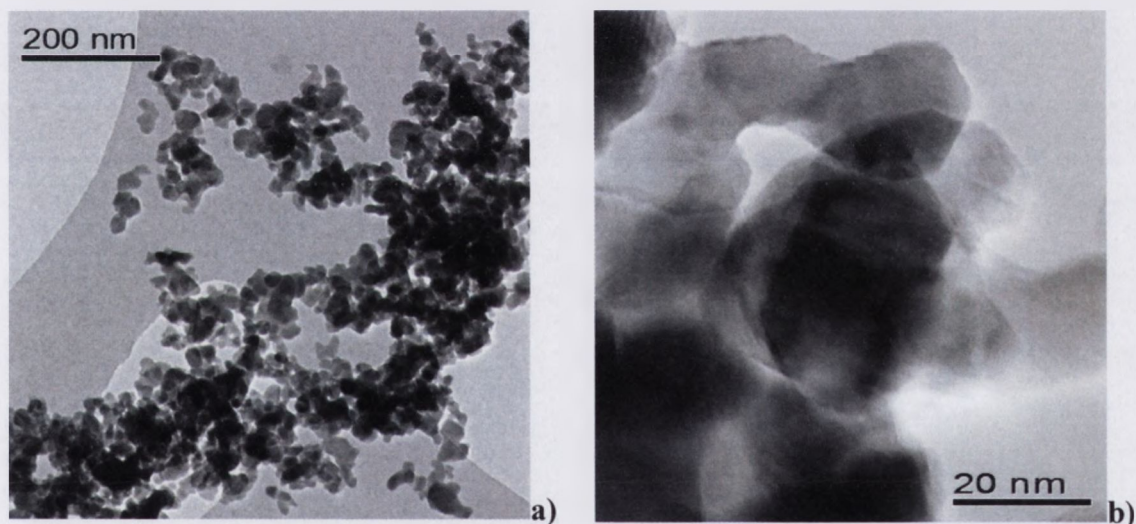
Po prażeniu w powietrzu w temperaturach 1000°C-1100°C z dwugodzinnym przetrzymaniem, prekursor wytworzony na drodze strącania dwustopniowego uległ przemianie w proszek o kulistych, drobnych ziarnach (rys. 4.55). Rozrost ziaren proszków MgAl_2O_4 oraz wzmocnienie aglomeratów w wyniku zwiększenia temperatury prażenia widoczne jest również na fotografiach TEM zamieszczonych na rys. 4.56. i 4.57.



Rys. 4.55. Mikrofotografie SEM proszków spinelowych uzyskanych na drodze strącania dwustopniowego i prażonych w temperaturze 1000°C (a) i 1100°C (b)



Rys. 4.56. Mikrofotografie TEM proszku MgAl_2O_4 strąconego dwustopniowo i prażonego przez 2 h w temperaturze 1000°C

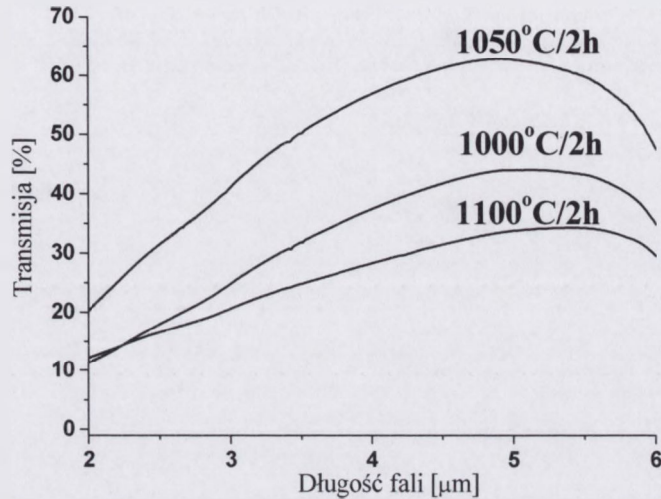


Rys. 4.57. Mikrofotografie TEM proszku MgAl_2O_4 strąconego dwustopniowo i prażonego przez 2 h w temperaturze 1100°C

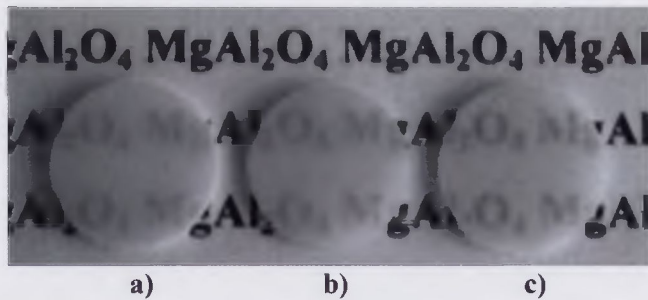
Uzyskane proszki MgAl_2O_4 zaprasowano w pastylki o średnicy 20 mm i wysokości 3 mm (prasowanie izostatyczne, 120 MPa) i poddano próbom spiekania w próżni w temperaturze 1750°C przez 2 h. Wyniki gęstości względnej uzyskanych tworzyw przedstawia tabela 8. Wyniki transmisji zamieszczono na rys. 4.58 natomiast zdjęcia próbek na rys. 4.59.

Tabela 8. Gęstość względna ceramiek $MgAl_2O_4$ otrzymanych na drodze spiekania swobodnego ($1750^\circ C/2h$, próżnia) proszków uzyskanych strącaniem dwustopniowym i prażonych w powietrzu w temperaturach $1000^\circ C-1100^\circ C$

Temperatura prażenia →	$1000^\circ C$	$1050^\circ C$	$1100^\circ C$
Gęstość względna [%]	$99,86 \pm 0,04$	$99,92 \pm 0,04$	$98,85 \pm 0,06$



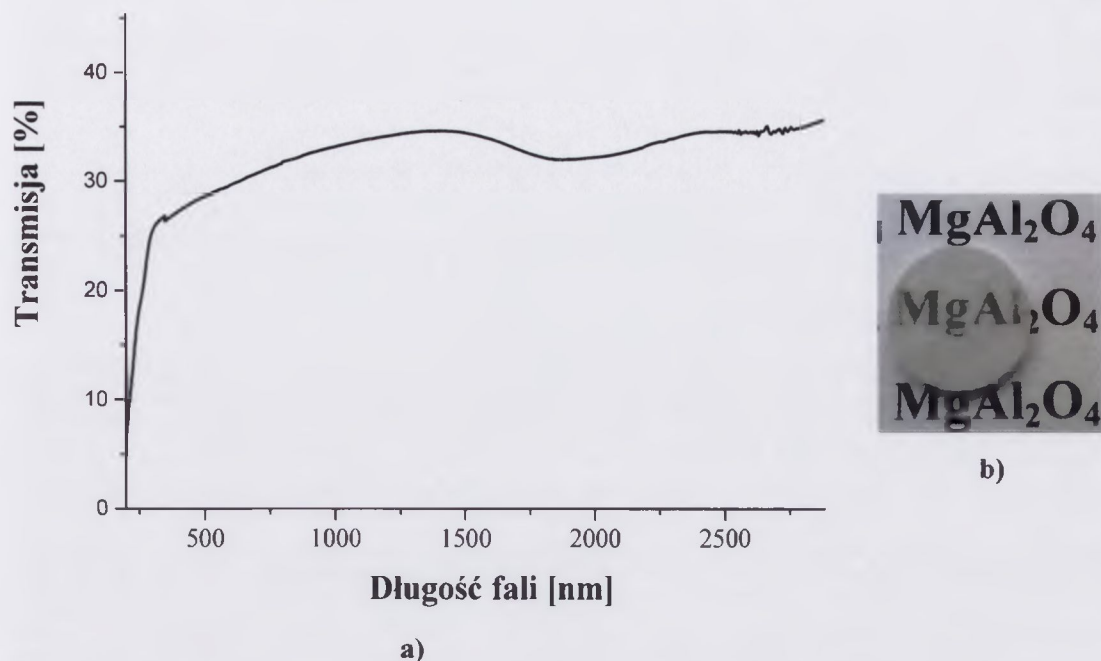
Rys. 4.58. Zależność transmisji od długości fali świetlnej próbek $MgAl_2O_4$ otrzymanych po spiekanii w próżni w temperaturze $1750^\circ C$ przez 2 godziny proszków strączanych dwustopniowo i prażonych w temperaturach $1000^\circ C$, $1050^\circ C$ i $1100^\circ C$ przez 2 h



Rys. 4.59. Fotografia próbek $MgAl_2O_4$ otrzymanych po spiekanii w próżni w temperaturze $1750^\circ C$ przez 2 godziny proszków strączanych dwustopniowo i prażonych w temperaturach a) $1000^\circ C$, b) $1050^\circ C$ i c) $1100^\circ C$ przez 2 h

Mimo, iż próbki wyglądają bardzo podobnie leżąc na tekście (rys. 4.59) wartości ich gęstości względnej (tabela 8) i transmisji (rys. 4.58) wykazują znaczne różnice. Najlepszą gęstość i co za tym idzie największą transmisję uzyskały ceramiki z prekursora prażonego w temperaturze $1050^\circ C$. Maksymalna wartość transmisji tej próbki sięga nawet 60%, lecz gwałtownie spada, gdy zmniejsza się długość fali świetlnej. Na rys. 4.58 widać, że przy długości fali ok. $2 \mu m$ transmisja wynosi już zaledwie ok. 20%. Wydłużenie czasu spiekania do 30 h powoduje, że

również w zakresie światła widzialnego próbka osiąga ok. 30% transmisji (rys. 4.60a). Zmiana ta sprawia, że obraz umieszczony pod próbką jest dla oka znacznie lepiej widoczny (rys.4.60b).

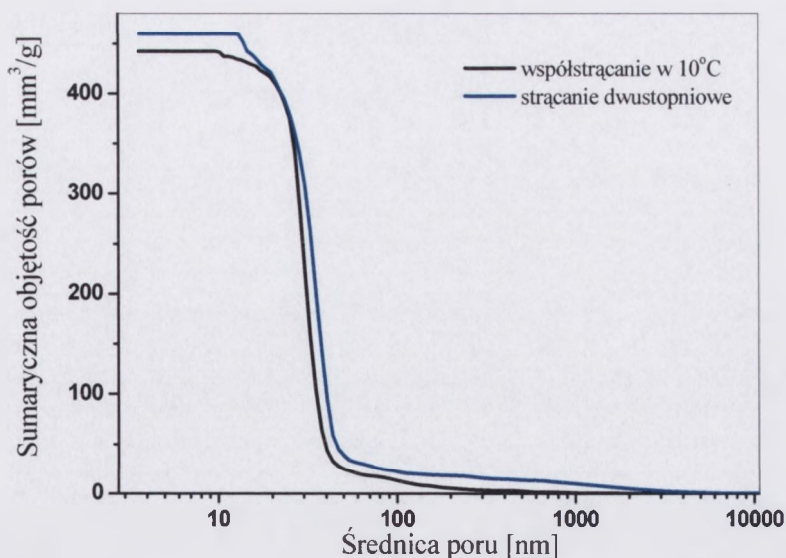


Rys. 4.60. Zależność transmisji od długości fali świetlnej próbki MgAl_2O_4 otrzymanej po spiekaniu w próżni w temperaturze 1750°C przez 30 godzin proszku strąconych dwustopniowo i prażonego w temperaturach 1050°C przez 2 h (a) i fotografia tej próbki leżącej na tekście (b)

Porównanie gęstości spieków uzyskanych z proszków wytworzonych na drodze strącania dwustopniowego z proszkami współstrącanymi tradycyjnie, wskazuje na zdecydowaną przewagę zaproponowanej metody dwustopniowej. Szereg właściwości proszków przygotowanych z prekursora współstrąconego w 10°C i strącanego dwustopniowo jest bardzo zbliżony (tabela 9). Proszki te również zagęszczają się podczas prasowania bardzo podobnie (rys. 4.61). Aby zrozumieć, dlaczego tak pozornie podobne proszki osiągają odmienną gęstość po spiekaniu przeprowadzono dodatkowe badania spiekania w niższych temperaturach.

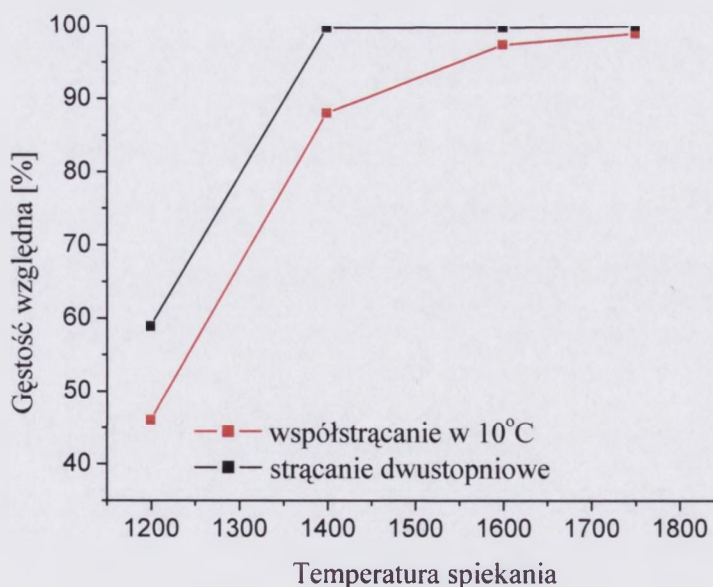
Tabela 9. Porównanie rozwinięcia powierzchni S_{BET} , rozmiaru cząstek d_{BET} obliczonych na jej podstawie i rozmiaru krystalitu d_{hkl} wynikającego z poszerzenia refleksu XRD w proszkach po prażeniu w $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$ prekursorów: współstrąconego w 10°C i strącanego dwustopniowo

Sposób wytworzenia prekursora →	Strącanie w 10°C	Strącanie dwustopniowe
S_{BET} (m^2/g)	52,53	54,57
d_{BET} (nm)	31,9	30,7
d_{hkl} (nm)	17,9	18,9

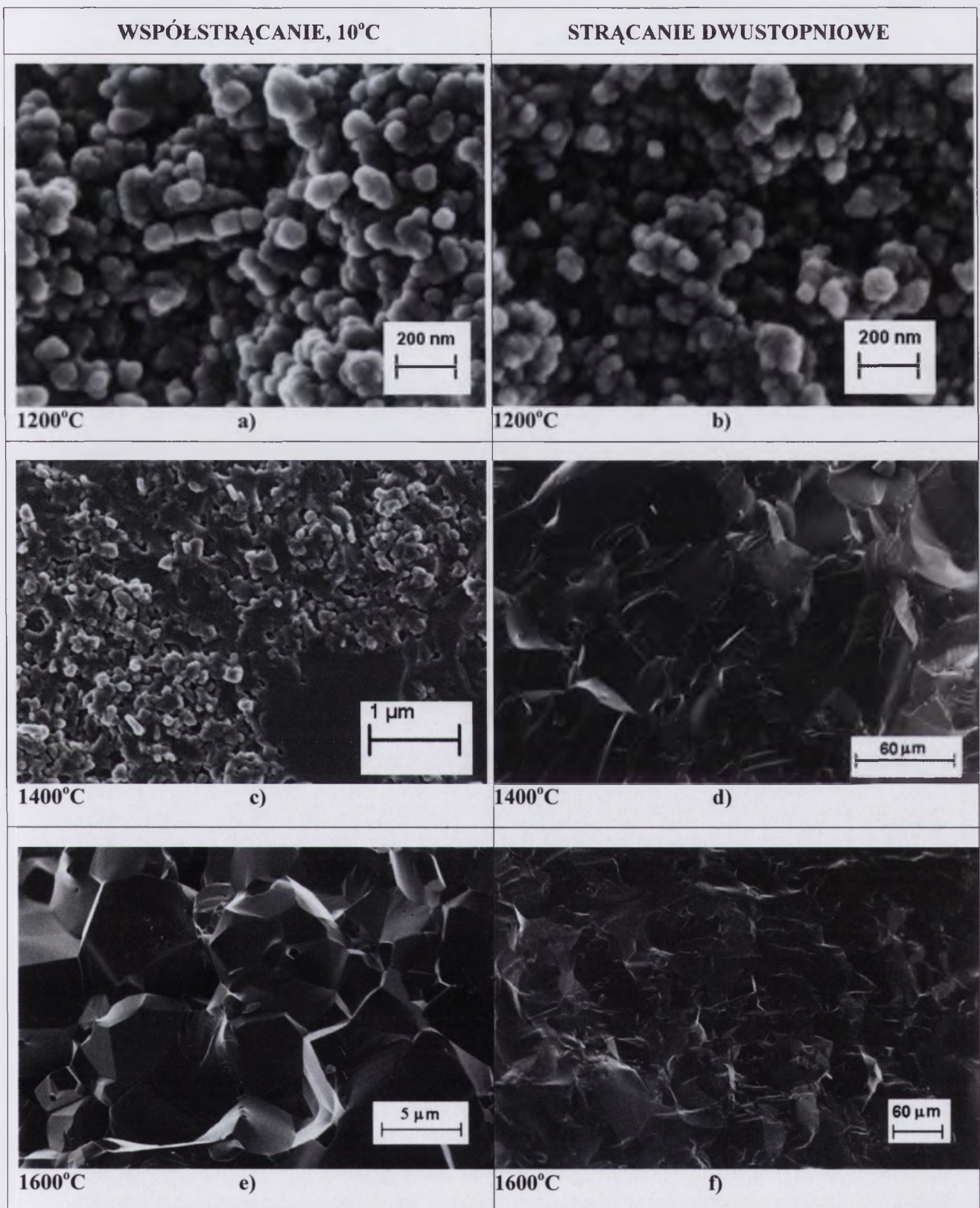


Rys. 4.61. Rozkład wielkości porów w wypraskach (prasowanie izostatyczne, 120 MPa) z proszku współstrąconego w 10°C oraz z proszku strąconego dwustopniowo (prażenie 1100°C/2h)

Ponieważ najkorzystniejszą temperaturą prażenia dla proszku strąconego dwustopniowo było 1050°C, oba badane prekursorzy (tj. współstrącony w 10°C i strącony zaproponowaną metodą) poddano wygrzewaniu przez 2 h w tej temperaturze. Uzyskane proszki zaprasowano i spiekano w piecu próżniowym w temperaturach 1200°C, 1400°C i 1600°C. Na rys. 4.62 przedstawiono wykres zależności gęstości względnej od temperatury spiekania obu proszków. Zmiany mikrostruktury uzyskanych spieków w funkcji temperatury pokazuje rys. 4.63.



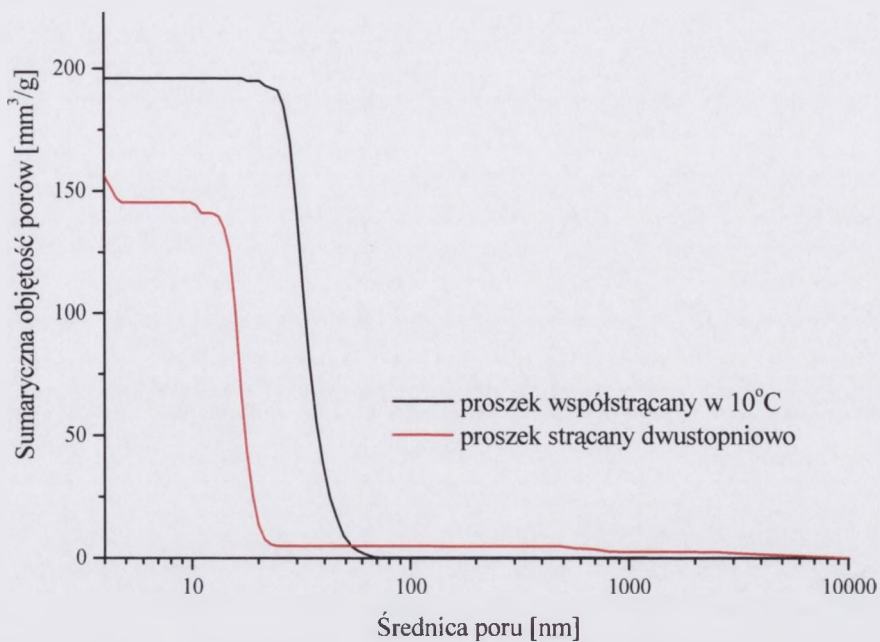
Rys. 4.62. Zależność gęstości ceramiki $MgAl_2O_4$ od temperatury spiekania oraz rodzaju zastosowanego proszku (proszek uzyskany na drodze współstrącania w 10°C i strącania dwustopniowego)



Rys. 4.63. Mikrofotografie SEM przełamów próbek wykonanych z proszków spinelowych uzyskanych na drodze współstrącania w 10°C (a,c,e) i strącania dwustopniowego (b,d,f) i spiekanych w próżni w temperaturze 1200°C (a,b), 1400°C (c,d) i 1600°C (e,f)

Mikrostruktura spieków uzyskanych na drodze spiekania swobodnego w temperaturze 1200°C obu rodzajów proszków była bardzo podobna (rys. 4.63). Widoczna była jednak znacząca różnica w ich gęstości (rys. 4.62). Próbkę wykonaną z proszku współstrąconego w 10°C mają gęstość względną 46,1% , podczas gdy spieki z proszku strącanego dwustopniowo osiągnęły gęstość 58,9%. Wraz ze wzrostem temperatury spiekania różnice pomiędzy ceramikami wytworzonymi z różnych proszków stają się coraz wyraźniejsze. Po spiekaniu w temperaturze 1400°C tworzywa wykonane z proszku współstrąconego w 10°C były nadal bardzo porowate (gęstość względna 88,0%) podczas gdy próbki z proszku strącanego dwustopniowo osiągnęły gęstość bliską teoretycznej 99,69% i stały się już przeświecalne. Porównanie zdjęć SEM ceramik uzyskanych w tej temperaturze dostarcza jeszcze jednej informacji. W spieku z proszku współstrąconego widoczne są zarówno drobne ziarna (ok. 200 nm), jak i ziarna o rząd wielkości większe. Mikrostruktura ceramiki z proszku strącanego dwustopniowo jest natomiast jednolita a ziarna mają bardzo duży rozmiar (rzędu kilkudziesięciu mikrometrów). Zwiększenie temperatury spiekania do 1600°C nie powoduje już znaczących zmian w ceramikach z proszków strącanych dwustopniowo, zaś ich gęstość wzrasta nieznacznie do 99,73% gęstości teoretycznej. Spieki z proszków współstrąconych w 10°C dopiero po spiekaniu w tej temperaturze nie mają porowatości otwartej, ale ich gęstość względna wynosi tylko 97,38%. Obserwacja SEM ich przełamu pokazuje, iż ceramika ta składa się z ziaren o rozmiarach rzędu kilku mikrometrów i występują dość liczne pory zarówno na granicach ziaren, w punktach potrójnych jak i wewnątrz ziaren.

Jak wcześniej wspomniano, oba badane proszki miały podobne rozmiary krystalitów, rozwinięcie powierzchni i morfologię. Również rozkład wielkości porów w surowych próbkach wykonanych z nich na drodze prasowania był zbliżony (rys. 4.61). Jednak rozkład wielkości porów w próbkach spieczonych w temperaturze 1200°C przedstawia się dla obu tworzyw odmiennie (rys. 4.64). Próbkę z proszku strącanego dwustopniowo ma nie tylko mniejszą sumaryczną ilość porów, lecz również jej pory są zdecydowanie mniejsze (w większości <15 nm). Co prawda pojawia się w niej pewien udział porów „większych” (100 nm - 1 μm), które nie występują w próbce współstrąconej jednak, jak pokazują wyniki spiekania z 1400°C ich obecność nie przeszkadza w osiągnięciu gęstości bliskiej teoretycznej. Jak widać z przedstawionych na rys. 4.62 i 4.63 wyników, począwszy od temperatury spiekania 1400°C, tworzywa wykonane z proszku strącanego dwustopniowo i współstrąconego w 10°C różnią się znacząco.



Rys. 4.64. Rozkład wielkości porów w próbkach z proszku współstrąconego w 10°C oraz z proszku strącanego dwustopniowo po spiekaniu przez 2 h w 1200°C

W podsumowaniu rozdziału poświęconego otrzymywaniu proszków spinelu glinowo-magnezowego zaproponowaną w tej pracy metodą strącania dwustopniowego kwaśnym węglanem amonu można stwierdzić, że metoda ta pozwala na uzyskanie drobnych, jednofazowych i dobrze spiekających się proszków. Podczas syntezy prekursora $MgAl_2O_4$ wyróżnić można dwa etapy: 1) strącanie hydrotalkitu i starzenie jego zawiesiny w warunkach reakcji ($pH=9,8$, $50^\circ C$) oraz 2) strącanie dawsonitu amonowego do zawiesiny hydrotalkitowej (rys. 4.43). Uzyskany prekursor ma ziarna w przybliżeniu kuliste, których skład powierzchniowy różni się od składu wnętrza (tabela 6. oraz rys. 4.49). Po prażeniu prekursor ulega przemianie w drobnokrystaliczny proszek $MgAl_2O_4$ (tabela 7 i rys. 4.55-4.56). Po spiekaniu swobodnym zaprasowanych izostatycznie (120 MPa) próbek uzyskano gęste, przeświecalne ceramiki (tabela 8, rys. 4.58-4.60). Przyczyna znacznie lepszej spiekalności proszków strąconych dwustopniowo, w stosunku do proszków współstrąconych nie jest do końca poznana. Proszki te mają wiele cech bardzo zbliżonych: podobne rozmiary kryształitów, rozwinięcie powierzchni (tabela 9) i morfologię (rys. 4.39a i rys. 4.55). Być może ma to związek z tworzeniem się na etapie strącania warstwy bogatej w magnez na powierzchni dawsonitu amonowego.

4.7. Spiekanie przezroczystych ceramiek $MgAl_2O_4$ pod ciśnieniem z dodatkiem LiF

Przedstawione we wcześniejszej części pracy badania pokazały, że możliwe jest wykonanie przezświecalnego polikrystalicznego spinelu glinowo-magnezowego na drodze spiekania swobodnego proszków bez dodatków ułatwiających spiekanie. Jednak nawet najlepsze z wytworzonych ceramiek nie wykazywały przezświecalności wymaganej do zastosowań optycznych. Dlatego podjęto próbę wytworzenia ceramiek $MgAl_2O_4$ metodą spiekania pod ciśnieniem. Jak opisano w części literaturowej pracy (rozdział 2.2.3.1), spiekanie pod ciśnieniem z dodatkiem fluorku litu jako środka ułatwiającego spiekanie jest najpopularniejszą metodą wytwarzania przezroczystych, polikrystalicznych tworzyw spinelowych. Jednak pomimo wielu prac poświęconych tej tematyce [1,9,116-119], nie ma w literaturze zgodności co do prawidłowego, gwarantującego wysoki poziom transmisji sposobu prowadzenia procesu spiekania pod ciśnieniem. Temu zagadnieniu poświęcona jest niniejsza część pracy.

4.7.1. Procedura przygotowania mieszanin proszków oraz przebieg procesu spiekania

Początkowe próby spiekania przeprowadzono dla dwóch rodzajów proszków: proszku współstrącanego w $50^\circ C$ (zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 4.2.1) oraz proszku produkcji firmy Baikowski o symbolu S30CR (czystość 99,95%, średni rozmiar ziarna $d_{50}=350$ nm, rozwinięcie powierzchni 30 m²/g). Ponieważ nie zauważono znaczących różnic pomiędzy transmisją ceramiek uzyskanych tą metodą z obu proszków a także ze względu na duże ilości proszku niezbędne do wykonania prób zdecydowano skoncentrować się wyłącznie na proszku handlowym.

Mieszaniny proszku spinelowego z fluorkiem litu (LiF, Alfa Aesar, 99,999%) wykonano na drodze 30-minutowego mieszania w młynie typu atrytor w alkoholu etylowym. Następnie otrzymane zawiesiny były suszone w temperaturze $70^\circ C$ a uzyskane proszki rozcierane w móżdżerze korundowym. W końcowym etapie formowano próbki o średnicy ok. 30 mm i wysokości ok. 1 cm (prasowanie izostatyczne ciśnieniem 120 MPa). Tak wykonane próbki umieszczane były w formie grafitowej uprzednio wyłożonej folią grafitową. Wybór zastosowania zaprasowanych próbek, w miejsce materiału proszkowego podyktowany był obawą przed zanieczyszczeniem wnętrza próbek drobinami grafitowymi z formy lub z folii.

Proces spiekania prowadzony był w przepływie Ar przy zastosowaniu urządzenia do spiekania pod ciśnieniem Astro Thermal Technology. Maksymalne ciśnienie przykładane w czasie spiekania wynosiło 30 MPa. Gęstość wszystkich otrzymanych tworzyw była bliska teoretycznej (>99,9%) a różnice pomiędzy poszczególnymi grupami próbek były mniejsze niż błąd pomiarowy. Dlatego w tekście nie porównuje się gęstości próbek a jedynie ich transmisję.

4.7.2. Wpływ parametrów procesu spiekania HP i ilości dodatku LiF na przeświecalność uzyskanych tworzyw $MgAl_2O_4$

W trakcie spiekania spinelu glinowo-magnezowego z dodatkiem LiF ma miejsce kilka procesów, które mają istotny wpływ na ewolucję jego mikrostruktury. Pierwszym istotnym zjawiskiem jest topienie fluorku litu, które zachodzi ok. 840°C [117]. Stopiony LiF pomaga w reorganizacji ziaren, a jednocześnie reaguje z ich powierzchnią według reakcji [118]:

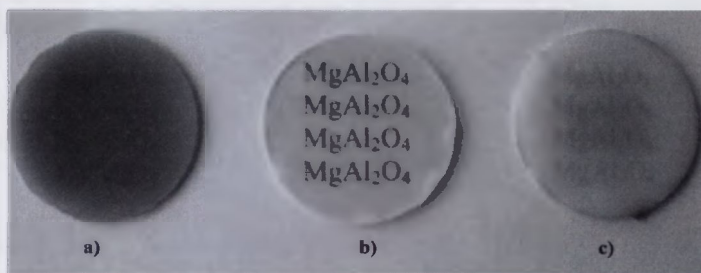


gdzie: Li'_{Mg} – kation litu Li^+ w pozycji sieciowej kationu magnezu Mg^{2+} , Li''_{Al} – kation Li^+ w pozycji sieciowej kationu glinu Al^{3+} , F_O^\bullet – anion fluorku F^- w pozycji sieciowej tlenku O^{2-} oraz $V_O^{\bullet\bullet}$ – wakancja tlenowa

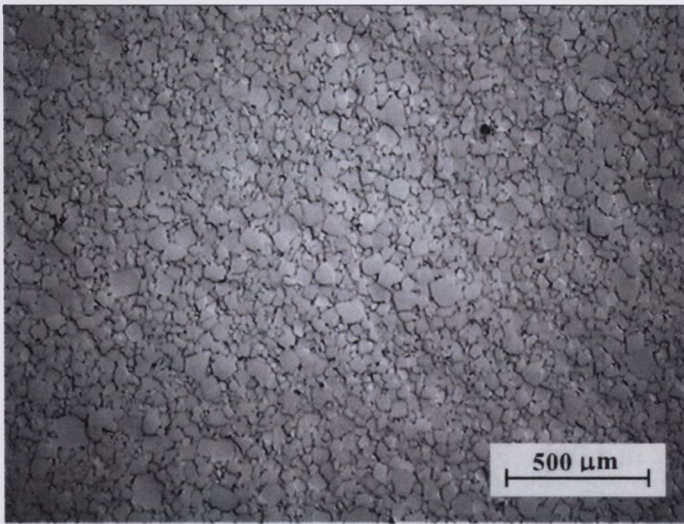
W momencie reakcji stopionego fluorku litu z ziarnami spinelowymi pojawia się nowy mechanizm spiekania: spiekanie drogą rozpuszczania–kondensacji. Istnienie wakancji tlenowych przyspiesza procesy dyfuzji i obniża energię aktywacji procesu spiekania [118]. Podwyższenie temperatury w układzie zwiększa prężność par LiF co skutkuje szybszym ich odparowaniem. Jeżeli prędkość zamykania porów jest większa od szybkości parowania fluorku litu, jego pozostałości pozostają wewnątrz próbek. Dla osiągnięcia wysokiej transmisji finalnego spieku proces spiekania powinien prowadzony być tak aby fluorek litu został odparowany z układu zanim pory zamkną się, aby jego wtrącenia nie powodowały rozpraszania światła w końcowym wyrobie. Jednocześnie fluorek litu powinien być wystarczająco długo w próbce, aby pomóc w lepszym zagęszczeniu. Ze względu na dużą ilość czynników, które mogą mieć wpływ na przebieg spiekania pod ciśnieniem spinelu glinowo-magnezowego z dodatkiem LiF, proponowane przez różnych autorów sposoby prowadzenia tego procesu różnią się znacząco pomiędzy sobą [1,9,116-119]. Dlatego też w ramach niniejszej pracy podjęto próbę zbadania wpływu: ilości LiF, temperatury spiekania, temperatury w której przyłożono ciśnienie podczas

spiekania oraz szybkości podnoszenia temperatury w trakcie zwiększania ciśnienia na przeświecalność uzyskanych ceramiek $MgAl_2O_4$.

Wcześniejsze badania dotyczące spiekania pod ciśnieniem tlenku itru z dodatkiem LiF pokazały, że dla osiągnięcia wysokiego stopnia transmisji bardzo istotny jest właściwy moment przyłożenia ciśnienia podczas spiekania [146]. Jak się okazuje podobna sytuacja ma miejsce również w przypadku $MgAl_2O_4$. Jeżeli próbka poddawana była prasowaniu od początku spiekania, uzyskana ceramika była całkowicie nieprzeświecalna. Dlatego w niniejszej pracy, podobnie jak w publikacji Rozenburga *et al.* [118], podczas prób spiekania nacisk przykładano dopiero powyżej temperatury topienia LiF (tj. ok. $1000^{\circ}C$). Przeprowadzone próby spiekania miały na celu ustalenie najkorzystniejszej temperatury przyłożenia ciśnienia maksymalnego. Jak przedstawiono na rys. 4.65 ma ona kluczowe znaczenie dla przeświecalności próbek. Ma również ogromny wpływ na rozmiar ziaren w otrzymanych ceramikach (rys. 4.66). Wzrost temperatury, w której osiągnięto maksymalny nacisk o zaledwie $50^{\circ}C$ (z $1300^{\circ}C$ do $1350^{\circ}C$) prowadzi do blisko dwukrotnego wzrostu rozmiaru ziarna w ceramice $MgAl_2O_4$ spiekanej w $1450^{\circ}C$ z 1% LiF (rys. 4.66). Według przedstawionych badań najkorzystniejszą temperaturą przyłożenia maksymalnego ciśnienia jest $1300^{\circ}C$. Wartość ta jest odmienna od zaproponowanej przez Rozenburga *et al.* [118]. Według ich badań maksymalne ciśnienie (33 MPa) powinno być przykładane w temperaturze $1200^{\circ}C$.

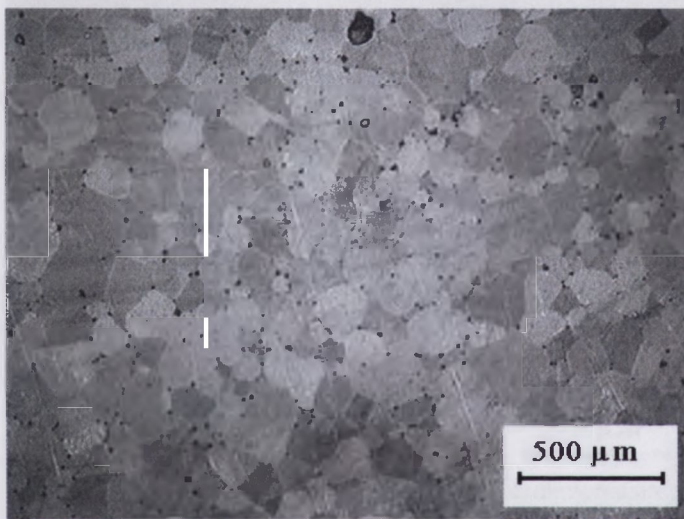


Rys. 4.65. Spieki $MgAl_2O_4$ otrzymane na drodze spiekania pod ciśnieniem w temperaturze $1450^{\circ}C$ z dwugodzinnym przetrzymaniem, minimalne ciśnienie (10 MPa) przyłożone w temperaturze $1000^{\circ}C$, maksymalne ciśnienie (30 MPa) osiągnięte zostało w temperaturze: a) $1100^{\circ}C$, b) $1300^{\circ}C$, c) $1350^{\circ}C$ (1% LiF) (szybkość wzrostu temperatury w czasie przykładania ciśnienia $20^{\circ}/min$)



Rozmiar ziarna:
 $35,34 \pm 16,79 \mu\text{m}$

a)

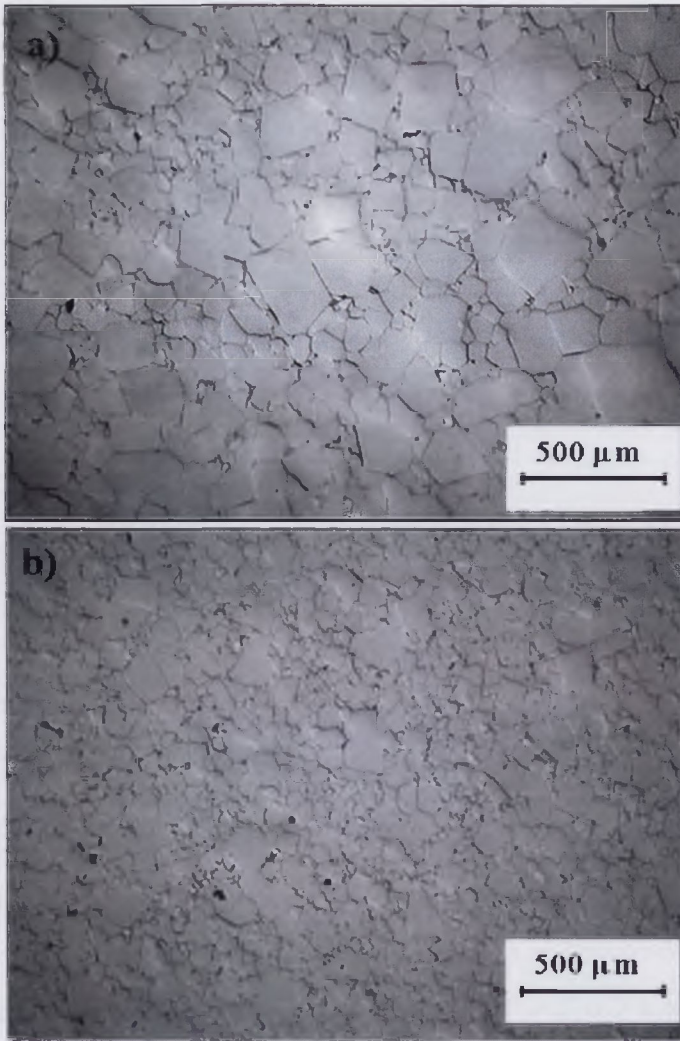


Rozmiar ziarna:
 $68,87 \pm 33,04$

b)

Rys. 4.66. Fotografie mikrostruktur ceramiek MgAl_2O_4 otrzymanych na drodze spiekania pod ciśnieniem w temperaturze 1450°C z dwugodzinnym przetrzymaniem, minimalne ciśnienie (10 MPa) przyłożone w temperaturze 1000°C , maksymalne ciśnienie (30 MPa) osiągnięte zostało w temperaturze: a) 1300°C , b) 1350°C (1% LiF) (szybkość wzrostu temperatury w czasie przykładania ciśnienia $20^\circ/\text{min}$)

W następnym etapie badań wykonano próby spiekania, rozpoczynając przykładanie nacisku od temperatury 1000°C , następnie ciśnienie rosło liniowo aż do wartości 30 MPa w temperaturze 1300°C . Zmienną wartością była szybkość przyrostu temperatury. Jak przedstawiono na rys. 4.67 i rys. 4.68 również i ten czynnik okazał się mieć duży wpływ na średnią wielkość ziarna w ceramikach i ich przeświecalność. Wolniejszy wzrost temperatury powodował znacznie silniejszy rozrost ziaren i jednocześnie wyraźne obniżenie przeświecalności uzyskanych spieków.



Rozmiar ziarna:
 $83,08 \pm 62,14 \mu\text{m}$

a)

Rozmiar ziarna:
 $41,39 \pm 24,62 \mu\text{m}$

b)

Rys. 4.67. Fotografie mikrostruktur ceramiek MgAl_2O_4 otrzymanych na drodze spiekania pod ciśnieniem w temperaturze 1600°C z dwugodzinnym przetrzymaniem, minimalne ciśnienie (10 MPa) przyłożone w temperaturze 1000°C , maksymalne ciśnienie (30 MPa) osiągnięte zostało w temperaturze 1300°C (1% LiF), szybkość wzrostu temperatury w czasie przykładania ciśnienia a) $10^\circ/\text{min}$, b) $20^\circ/\text{min}$



Rys. 4.68. Spieki MgAl_2O_4 otrzymane na drodze spiekania pod ciśnieniem w temperaturze 1600°C z dwugodzinnym przetrzymaniem, minimalne ciśnienie (10 MPa) przyłożone w temperaturze 1000°C , maksymalne ciśnienie (30 MPa) osiągnięte zostało w temperaturze 1300°C (1% LiF), szybkość wzrostu temperatury w czasie przykładania ciśnienia a) $10^\circ/\text{min}$, b) $20^\circ/\text{min}$

Aby zminimalizować liczbę czynników, które mogą mieć wpływ na transmisję tworzyw, wszystkie opisane w dalszej części pracy procesy spiekania były prowadzone identyczny sposób a zmiennymi były wyłącznie ilość dodatku LiF (0,5 wag.% - 1,5 wag.%) i końcowa temperatura spiekania (1450°C-1500°C).

Ustalono następujący przebieg procesu spiekania:

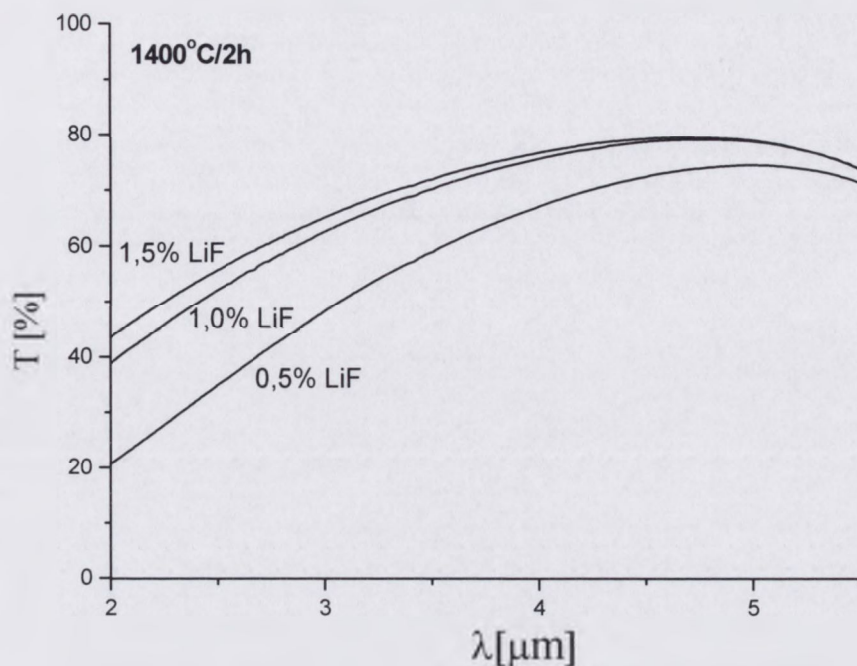
- 1) Szybkość wzrostu temperatury ustalona była na 20°/min,
- 2) od temperatury pokojowej do temperatury 1000°C proces prowadzony był bez ciśnienia zewnętrznego,
- 3) w temperaturze 1000°C przykładano ciśnienie 10 MPa,
- 4) w zakresie 1000°C do 1300°C ciśnienie rosło liniowo do 30 MPa,
- 5) w zakresie od 1300°C do końcowej temperatury spiekania ciśnienie pozostawało na stałym, maksymalnym poziomie,
- 6) przetrzymanie w maksymalnej temperaturze trwało 2 h,
- 7) studzenie przebiegało z szybkością 20°/min,
- 8) po zakończeniu przetrzymania ciśnienie nadal utrzymywano na maksymalnym poziomie (30 MPa) aż do osiągnięcia temperatury w piecu również 700°C.

W tabeli 10. przedstawiono wyniki pomiarów wielkości ziarna w ceramikach spiekanych pod ciśnieniem 30 MPa z 1 wag.% LiF w temperaturach od 1400°C do 1600°C. Zgodnie z oczekiwaniem, rozmiar ziaren w spiekach rośnie wraz z temperaturą (od 28,03±13,19 µm do 41,39±24,62 µm przy zwiększeniu temperatury z 1400°C do 1600°C). Jednak różnice te są stosunkowo nieduże, jeśli porównać je z opisanymi wcześniej rozbieżnościami w rozmiarach ziaren w próbkach spiekanych w tej samej temperaturze przy odmiennym sposobie prowadzenia procesu (rys. 4.66 i 4.67).

Tabela 10. Wpływ temperatury spiekania na średni rozmiar ziarna w ceramikach MgAl₂O₄ otrzymanych metodą prasowania na gorąco z dodatkiem 1% LiF minimalne ciśnienie (10 MPa) przyłożone w temperaturze 1000°C, maksymalne ciśnienie (30 MPa) w temperaturze 1300°C, szybkość wzrostu temperatury w czasie przykładania ciśnienia 20°/min

Temperatura spiekania	Średni rozmiar ziarna [µm]
1400°C	28,03±13,19
1450°C	31,35±17,95
1500°C	33,36±13,86
1550°C	36,13±19,70
1600°C	41,39±24,62

Wartości transmisji tworzyw uzyskanych po spiekaniu w temperaturze 1400°C różniły się znacząco, w zależności od udziału fluorku litu (rys. 4.69).

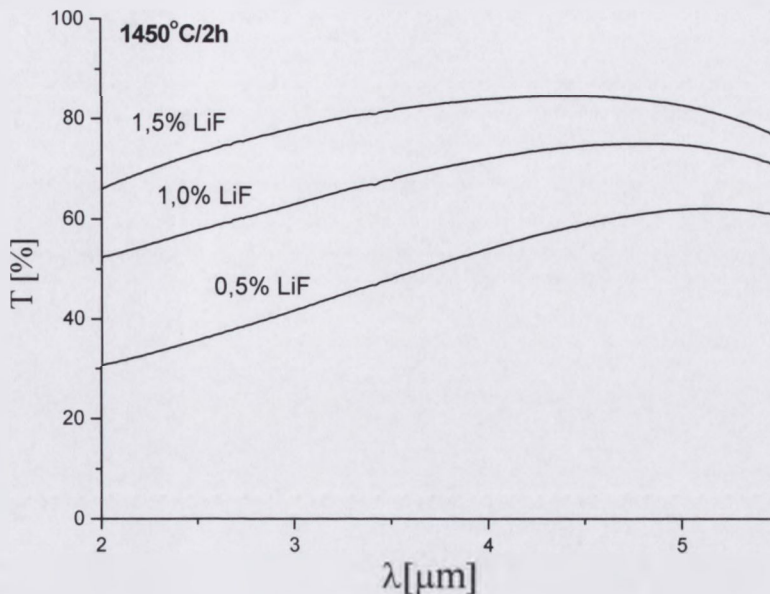


Rys. 4.69. Zależność transmisji od długości fali świetlnej próbek $MgAl_2O_4$ otrzymanych metodą prasowania na gorąco z dodatkiem LiF (0,5 wag.%-1,5 wag.%) w temperaturze 1400°C z dwugodzinnym przetrzymaniem, minimalne ciśnienie (10 MPa) przyłożone w temperaturze 1000°C, maksymalne ciśnienie (30 MPa) osiągnięte zostało w temperaturze 1300°C (1% LiF), szybkość wzrostu temperatury w czasie przykładania ciśnienia 20°/min

Jak widać na rys. 4.69, najniższą transmisję uzyskała ceramika spiekana z 0,5 wag.% LiF. W jej przypadku widoczna była również najsilniejsza zależność transmisji od długości fali (dla fali o $\lambda=5 \mu m$ transmisja wynosiła 74,5% podczas gdy dla $\lambda=2 \mu m$ wartość transmisji sięgała zaledwie 20%). Próbki o większym udziale fluorku litu (1 wag.% i 1,5 wag.%) miały nieco wyższą transmisję niż ceramika spiekana z 0,5 wag.% LiF. Jej wartość dla większych długości fali była identyczna dla obu próbek (dla fali o $\lambda=5 \mu m$ transmisja obu tworzyw wynosiła 78,6%), lecz wraz ze zmniejszaniem się długości fali różnice te rosły (dla $\lambda=2 \mu m$ wartość transmisji próbki spiekanej z 1 wag.% LiF wynosi 38,9% natomiast dla ceramiki z 1,5 wag.% LiF transmisja sięga 43,4%).

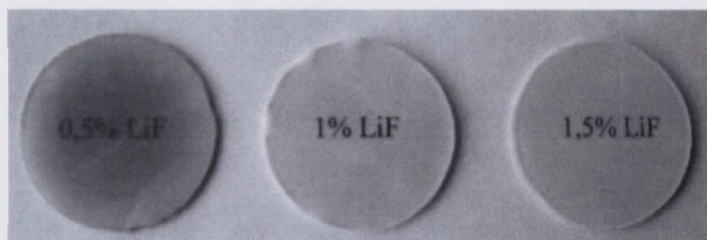
Zwiększenie końcowej temperatury spiekania do 1450°C wyraźnie poprawiło transmisję próbek z 1,5 wag.% i 1 wag.% zawartością LiF (rys. 4.70). W przypadku najmniejszego udziału fluorku litu zależność transmisji od długości fali stała się mniej wyraźna (dla fali o $\lambda=5 \mu m$ transmisja wynosi 61,8% a dla $\lambda=2 \mu m$ równa jest 31,2%). Najlepszą przeświecalność po spiekaniu

temperaturze 1450°C osiągnęło tworzywo z 1,5 wag.% udziałem LiF. Jego transmisja w całym zakresie pomiarowym przekracza 66% zaś w maksymalnym punkcie osiągając nawet 84%.

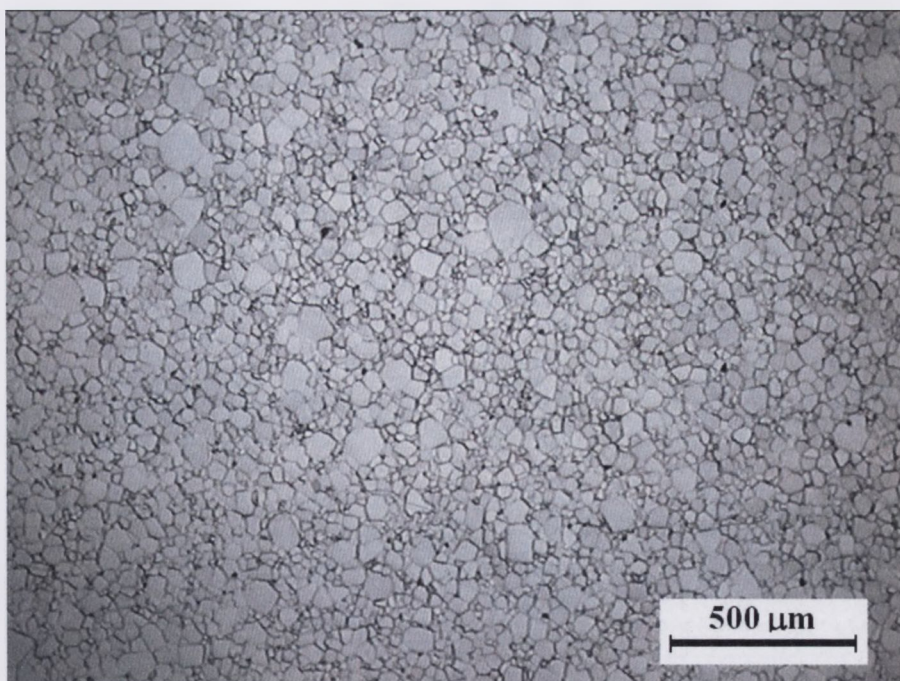


Rys. 4.70. Zależność transmisji od długości fali świetlnej próbek MgAl_2O_4 otrzymanych metodą prasowania na gorąco z dodatkiem LiF (0,5wag.%-1,5wag.%) w temperaturze 1450°C z dwugodzinnym przetrzymaniem, minimalne ciśnienie (10 MPa) przyłożone w temperaturze 1000°C , maksymalne ciśnienie (30 MPa) osiągnięte zostało w temperaturze 1300°C , szybkość wzrostu temperatury w czasie przykładania ciśnienia $20^{\circ}/\text{min}$

Dalszy wzrost temperatury spiekania doprowadził do wzrostu transmisji w szczególności próbek z 1,5 wag.% LiF (rys. 4.71) a obserwacje jej mikrostruktury potwierdziły wysoką jednorodność (rys. 4.72).

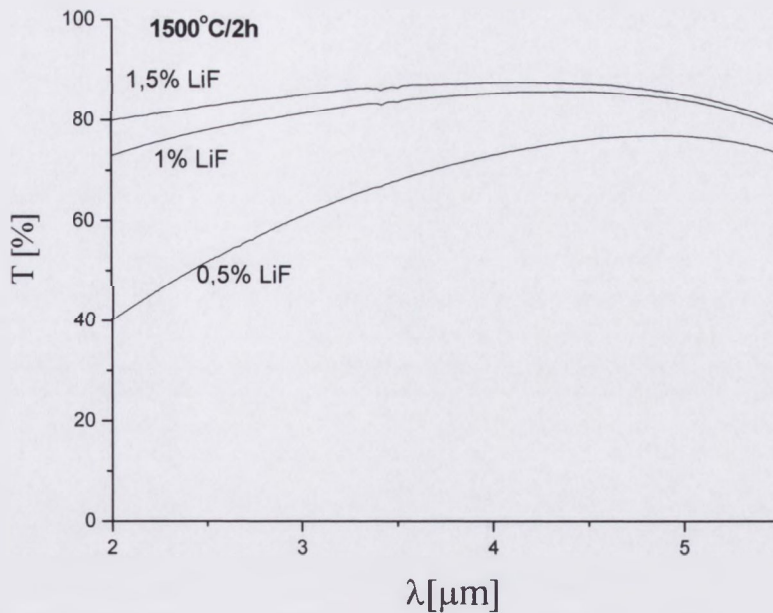


Rys. 4.71. Spieki MgAl_2O_4 otrzymane na drodze spiekania pod ciśnieniem z dodatkiem LiF w ilości 0,5 wag.%, 1 wag.% i 1,5 wag.%, spiekanie w temperaturze 1500°C

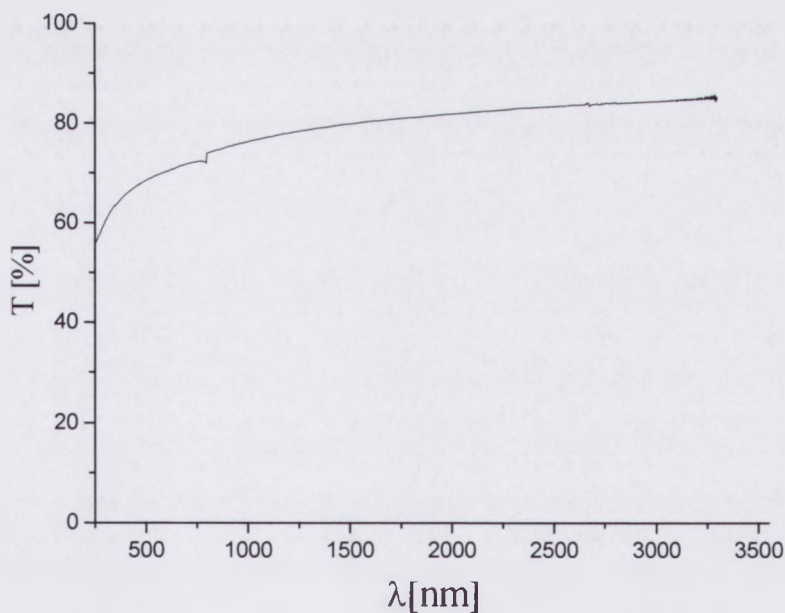


Rys. 4.72. Fotografia mikrostruktury ceramiki MgAl_2O_4 otrzymanej na drodze spiekania pod ciśnieniem w temperaturze 1500°C z dwugodzinnym przetrzymaniem, minimalne ciśnienie (10 MPa) przyłożone w temperaturze 1000°C , maksymalne ciśnienie (30 MPa) osiągnięte zostało w temperaturze 1300°C (1,5% LiF)

Wartość transmisji ceramiki spiekanej z 1,5 wag.% LiF w 1500°C jest bardzo wysoka, w zakresie od $2\ \mu\text{m}$ do $5\ \mu\text{m}$ przekracza 80% (rys. 4.73). Również w zakresie światła widzialnego odnotowano wysokie wartości transmisji (transmisja dla $\lambda=650\ \text{nm}$ jest równa 71%), rys. 4.74. Nieznacznie gorsze wartości transmisji po spiekaniu w 1500°C osiągnęła próbka z 1 wag.% LiF, natomiast zdecydowanie najslabszą przeświecalność wykazała ceramika z 0,5 wag.% LiF (jednakże wartość jej transmisji była większa niż w mierzono dla próbek o tej samej zawartości fluorku litu po spiekaniu w niższych temperaturach).



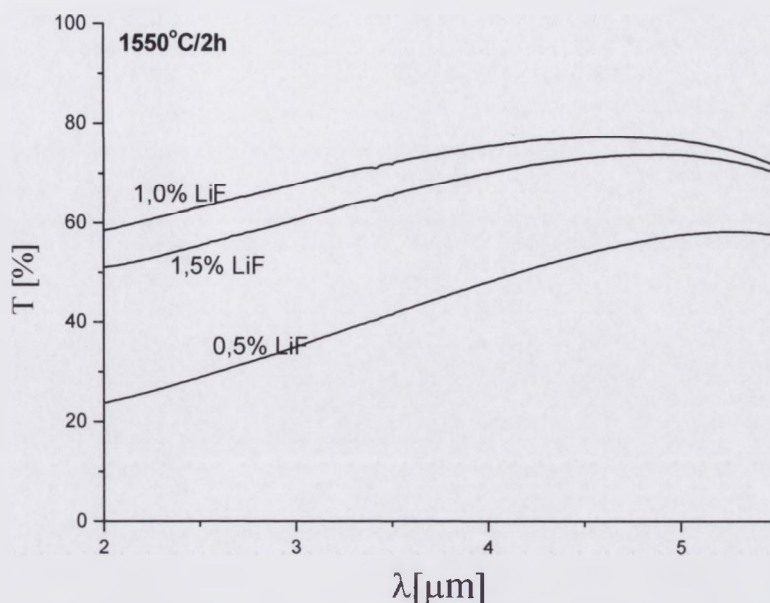
Rys. 4.73. Zależność transmisji od długości fali świetlnej próbek MgAl_2O_4 otrzymanych metodą prasowania na gorąco z dodatkiem LiF (0,5 wag.%-1,5 wag.%) w temperaturze 1500°C z dwugodzinnym przetrzymaniem, minimalne ciśnienie (10 MPa) przyłożone w temperaturze 1000°C , maksymalne ciśnienie (30 MPa) osiągnięte zostało w temperaturze 1300°C , szybkość wzrostu temperatury w czasie przykładania ciśnienia $20^\circ/\text{min}$



Rys. 4.74. Zależność transmisji od długości fali świetlnej ceramiki MgAl_2O_4 otrzymanej metodą prasowania na gorąco z 1,5 wag.% LiF w temperaturze 1500°C

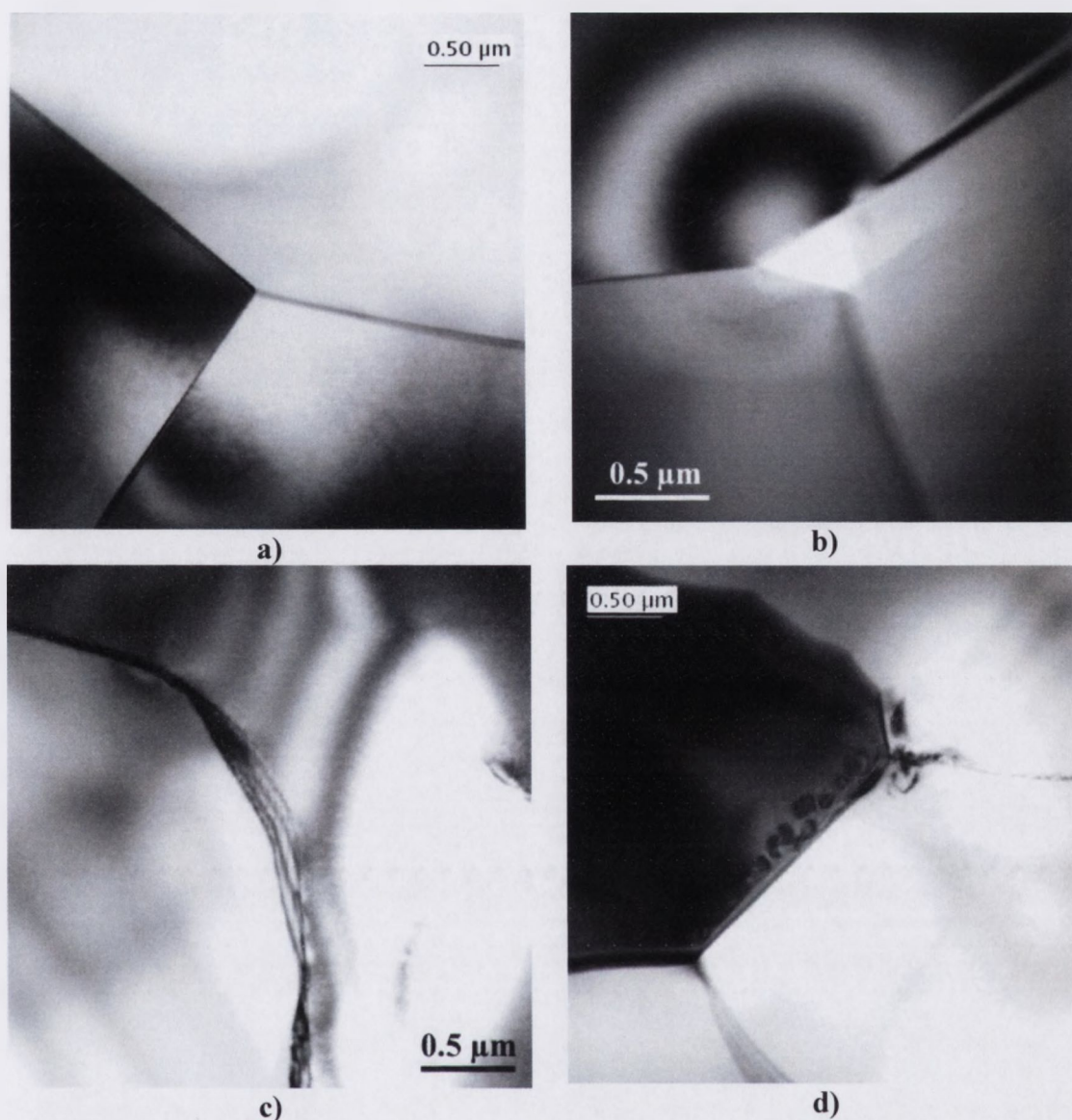
Dalsze zwiększanie temperatury spiekania spowodowało spadek transmisji próbek dla każdego z badanych udziałów fluorku litu (rys. 4.75). Co ciekawe, w poprzednich próbach zawsze najwyższą transmisję miały ceramiki z 1,5% fluorku litu natomiast po spiekaniu w temperaturze

1550°C najwyższą transmisję osiągnęły próbki z 1 wag.% LiF. Ponownie najniższą transmisję wykazała próbka z 0,5 wag.% LiF.



Rys. 4.75. Zależność transmisji od długości fali świetlnej próbek MgAl_2O_4 otrzymanych metodą prasowania na gorąco z dodatkiem LiF (0,5 wag.%-1,5 wag.%) w temperaturze 1550°C z dwugodzinnym przetrzymaniem, minimalne ciśnienie (10 MPa) przyłożone w temperaturze 1000°C, maksymalne ciśnienie (30 MPa) osiągnięte zostało w temperaturze 1300°C, szybkość wzrostu temperatury w czasie przykładania ciśnienia 20°/min

Na podstawie przeprowadzonych badań za najlepszą dla osiągnięcia wysokiej wartości transmisji temperaturę spiekania pod ciśnieniem uznano 1500°C przy 1,5 wag.% dodatku LiF oraz przyłożeniu maksymalnego ciśnienia (30 MPa) w 1300°C. Próbkę uzyskaną w ten sposób poddano dodatkowym badaniom przy zastosowaniu mikroskopii transmisyjnej.



Rys. 4.76. Zdjęcia TEM mikrostruktury próbki MgAl_2O_4 spiekanej pod ciśnieniem w $1500^\circ\text{C}/2\text{h}$ a) brak wydzieleni LiF na granicach ziaren, b) obecność nielicznych porów w punktach potrójnych, c) obecność dyslokacji w granicy ziarnowej, d) obecność pętli dyslokacyjnych w pobliżu granicy ziarnowej.

Podczas obserwacji TEM, nie zaobserwowano pozostałości fluorku litu ani produktów jego reakcji z ziarnami spinelowymi (rys. 4.76a). Czynnikiem, który wydaje się mieć największy wpływ na wartość transmisji są nieliczne, zlokalizowane głównie w punktach potrójnych pory (rys. 4.76b). Innym zaobserwowanym zjawiskiem, które może również wpływać na transmisję są dość liczne dyslokacje umiejscowione na granicach ziarnowych (rys. 4.76c) oraz pętle dyslokacyjne, które znajdują się w pobliżu granic (rys. 4.76d).

W podsumowaniu części pracy dotyczącej spiekania pod ciśnieniem spinelu glinowo-magnezowego z fluorkiem litu jako dodatkiem ułatwiającym spiekanie można stwierdzić, że dzięki tej technice możliwe jest otrzymanie ceramiki spinelowej o dużym stopniu przeświecalności w stosunkowo prosty sposób. Kluczem do wytworzenia polikrystalicznego $MgAl_2O_4$ o wysokich wartościach transmisji jest właściwy dobór sposobu prowadzenia procesu spiekania. Istotne są nie tylko ilość dodatku LiF, temperatura i ciśnienie prasowania podczas etapu przetrzymania w temperaturze spiekania, lecz również właściwa temperatura przyłożenia ciśnienia maksymalnego i szybkość przyrostu temperatury. Na podstawie przeprowadzonych badań za najlepszą dla osiągnięcia wysokiej wartości transmisji temperaturę spiekania pod ciśnieniem uznano $1500^{\circ}C$ (szybkość przyrostu temperatury $20^{\circ}/min$) przy 1,5 wag.% dodatku LiF oraz przyłożeniu maksymalnego ciśnienia (30 MPa) w $1300^{\circ}C$. Ceramika $MgAl_2O_4$ otrzymana w ten sposób jest jednorodna i przeświecalna, wartość transmisji mierzona na 1 mm dysku wykonanym z tego tworzywa wynosi od 87,3% dla fali o $\lambda=4 \mu m$ do 60,1% dla 300 nm.

5. Podsumowanie i wnioski

W niniejszej pracy przedstawione zostały dwa sposoby otrzymania przeświecalnego spinelu glinowo-magnezowego: spiekanie pod ciśnieniem z dodatkiem LiF oraz spiekanie swobodne proszków uzyskanych metodą współstrącania. Jak wykazały przeprowadzone badania, pierwsza z wymienionych metod jest stosunkowo mniej skomplikowana a wyniki transmisji uzyskanych na jej drodze ceramiek są lepsze niż w przypadku spiekania swobodnego nanoproszków $MgAl_2O_4$. Jednak, ze względu na możliwość wytwarzania wyrobów w znacznie szerszym zakresie rozmiarów i kształtów, a także mniejszy poziom zanieczyszczeń w uzyskanych ceramikach, metoda spiekania swobodnego wydaje się być niezbędna dla polikrystalicznych tworzyw $MgAl_2O_4$, które pracują jako elementy aktywne optycznie (np. materiały laserowe). Z tego względu otrzymywaniu proszków spinelu glinowo-magnezowego metodą współstrącania, które potencjalnie mogą być spiekane swobodnie do przeświecalności w większości poświęcono niniejszą pracę.

Przeprowadzone badania pokazały, że na spiekalność proszków spinelu glinowo-magnezowego decydujący wpływ ma rodzaj zastosowanego czynnika strącającego. Prekursory strącane różnymi czynnikami strącającymi (zasadą amonową, kwaśnym węglanem amonu lub octanem amonu) mają odmienną morfologię i skład fazowy. Skutkuje to różnym przebiegiem ich przemiany w spinel glinowo-magnezowy i odmiennymi właściwościami finalnych proszków. Spośród badanych czynników strącających najkorzystniejszym z punktu widzenia spiekalności otrzymanych proszków okazał się być kwaśny węglan amonu. Wykonane badania udowodniły, iż sterując temperaturą współstrącania możliwe jest uzyskanie prekursorów spinelu glinowo-magnezowego o identycznym składzie fazowym lecz o różnej morfologii (uzyskano zarówno prekursory o kulistych ziarnach, jak również o cząstkach wydłużonych). Ponadto stwierdzono, że proszki uzyskane z prekursorów o różnej morfologii wykazują odmienną spiekalność. Proszek wykonany z prekursora o ziarnach kulistych (strącony w $10^\circ C$) spieka się znacznie lepiej, niż proszki wytworzone z prekursorów o wydłużonych ziarnach (strąconych w temperaturach $25^\circ C$ - $70^\circ C$).

Aby wyjaśnić to zjawisko konieczne było zbadanie procesów zachodzących podczas termicznej przemiany prekursorów w nanokrystaliczny $MgAl_2O_4$. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, iż temperatura rozkładu prekursora $MgAl_2O_4$ współstrąconego kwaśnym węglanem amonu jest niższa niż jego faz składowych ($NH_4Al(OH)_2CO_3 \cdot H_2O$ i $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$). Wskazuje na fakt, iż fazy te nie ulegają rozkładowi niezależnie lecz oddziałują ze sobą poczynając już od najniższych temperatur wygrzewania. Ponadto przeprowadzone eksperymenty wykazały, iż na przebieg przemiany mieszaniny hydrotalkitu z dawsonitem amonowym decydujący wpływ ma ujednorodnienie mieszaniny a co za tym idzie łatwość kontaktu między cząstkami obu związków. Tłumaczy to

niższą temperaturę uzyskania jednofazowego $MgAl_2O_4$ w przypadku proszków z prekursorów o kulistej morfologii. Wskazuje również na konieczność zachowania kulistego pokroju ziaren, gdy dąży się do uzyskania proszku o dobrej spiekalności.

Kolejnym problemem badanym w niniejszej pracy był przebieg procesu tworzenia się prekursorów spinelowych podczas współstrącania kwaśnym węglanem amonu. Jak udowodniono, istnieją dwa stadia tworzenia prekursora $MgAl_2O_4$ podczas współstrącania kwaśnym węglanem amonu. Bezpośrednio po procesie współstrącania proszek prekursora składa się głównie z cząstek kulistych a rentgenowska analiza fazowa pokazuje obecność jedynie dawsonitu amonowego. W trakcie starzenia krystalizuje hydrotalkit w formie cząstek kulistych a ziarna $NH_4Al(OH)_2CO_3 \cdot H_2O$ rosną tworząc wydłużone kształty. Tak więc wydłużone cząstki obserwowane w prekursorach strączanych kwaśnym węglanem amonu związane są z rozrostem dawsonitu amonowego.

Informacja ta posłużyła jako wskazówka do modyfikacji procesu strącania prekursora $MgAl_2O_4$ w sposób, który uniemożliwia nadmierny rozrost cząstek $NH_4Al(OH)_2CO_3 \cdot H_2O$. Synteza zaproponowaną metodą przebiegała w dwóch etapach. W pierwszym etapie strącano hydrotalkit. Uzyskana zawiesina była starzona dla krystalizacji hydrotalkitu a następnie do niej strącano dawsonit amonowy. Uzyskany w ten sposób prekursor ma ziarna w przybliżeniu kuliste. Po prażeniu ulega przemianom w drobnokrystaliczny proszek $MgAl_2O_4$, który spieka się swobodnie w temperaturze $1750^\circ C$ przez 2 h do gęstości względnej $99,92 \pm 0,04\%$. Uzyskana ceramika jest przeświecalna. Maksymalną wartość transmisji rzędu 60% obserwuje się w zakresie podczerwieni i ok. 30% w świetle widzialnym. Wysokie gęstości i stosunkowo wysoka transmisja ceramiek wykonanych z proszków wytworzonych metodą zaproponowaną w niniejszej pracy metodą na tle wyników światowych są bardzo obiecujące. Uzyskana przeświecalność jednak jest nadal zbyt niska do zastosowań optycznych. Otrzymanie na drodze spiekania swobodnego całkowicie przezroczystych ceramiek $MgAl_2O_4$ wymaga dalszych badań.

Wymaganiom stawianym przezroczystym materiałom ceramicznym wykorzystywanym jako przezroczyste elementy pasywne sprostać mogą natomiast spieki $MgAl_2O_4$ wykonane metodą prasowania na gorąco w ramach niniejszej pracy. Badaniom nad spiekaniem spinelu glinowo-magnezowego tą metodą poświęcono ostatni z rozdziałów części doświadczalnej. Przeprowadzone badania udowodniły, iż kluczem do wytworzenia polikrystalicznego $MgAl_2O_4$ o wysokich wartościach transmisji metodą spiekania pod ciśnieniem z dodatkiem LiF jest właściwy dobór krzywej spiekania i ilości dodatku fluorku litu. Na ich podstawie za najlepszą dla osiągnięcia wysokiej przeświecalności temperaturę spiekania pod ciśnieniem uznano $1500^\circ C$ (szybkość przyrostu temperatury $20^\circ/min$) przy 1,5 wag.% dodatku LiF oraz przyłożeniu maksymalnego ciśnienia (30 MPa) w $1300^\circ C$. Optymalizacja procesu spiekania pozwoliła na

otrzymanie w stosunkowo prosty sposób polikrystalicznego $MgAl_2O_4$ o całkowitej transmisji przekraczającej 70% zarówno w zakresie podczerwieni jak i w świetle widzialnym.

WNIOSKI

- 1) Przeprowadzone w pracy badania potwierdziły tezę, iż rodzaj zastosowanego czynnika oraz warunki procesu współstrącania decydują o morfologii uzyskanych prekursorów spinelu glinowo-magnezowego. Spośród badanych czynników strącających (zasada amonowa, kwaśny węglan amonu, octan amonu), najkorzystniejszym z punktu widzenia spiekalności otrzymanych proszków, okazał się być kwaśny węglan amonu. Za przyczynę lepszej spiekalności proszków strąconych AHC można uznać ich słabszą aglomerację. Słabsza aglomeracja proszku z prekursora węglanowego wynika z mniej zwartej budowy prekursora (w stosunku do prekursora strącanego zasadą amonową) oraz z dużych ilości produktów gazowych wydzielanych podczas jego ogrzewania które również sprzyjają bardziej porowatej strukturze agregatów finalnego proszku. Skład fazowy prekursorów współstrąconych z roztworów różnych soli nieorganicznych (azotanów, chlorków, siarczanów) magnezu i glinu kwaśnym węglanem amonu i starzonych w warunkach reakcji jest identyczny (mieszanka dawsonitu amonowego: $NH_4Al(OH)_2CO_3 \cdot H_2O$ i hydrotalkitu: $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$, w stosunku molowym 10:1). Morfologia prekursorów zależna jest od sposobu starzenia współstrąconych proszków oraz rodzaju stosowanych soli. Po starzeniu w temperaturze $50^\circ C$ przez 17 h we wszystkich otrzymanych proszkach obecne są cząstki wydłużone (średnica 50-150 nm, długość 200 nm-1 μm) oraz mniej liczne cząstki kuliste (średnica ok. 70 nm). Po starzeniu w warunkach hydrotermalnych wydłużone ziarna są znacznie dłuższe i szersze niż w przypadku starzenia w warunkach reakcji. Największe ziarna występują w prekursorze uzyskanym z roztworu siarczanów (osiągają długość nawet rzędu 2 μm). Spośród badanych soli (azotany, chlorki, siarczany) najkorzystniejsze, z punktu widzenia spiekalności otrzymanych proszków, okazały się być azotany.
- 2) Istnieją dwa stadia tworzenia prekursora $MgAl_2O_4$ podczas współstrącania kwaśnym węglanem amonu. Bezpośrednio po procesie współstrącania proszek prekursora składa się głównie z cząstek kulistych a rentgenowska analiza fazowa pokazuje obecność jedynie $NH_4Al(OH)_2CO_3 \cdot H_2O$. W trakcie procesu starzenia ziarna tej fazy rosną tworząc wydłużone kształty. W tym samym czasie krystalizuje hydrotalkit w formie cząstek kulistych. Finalna morfologia prekursora, w której obserwowane są zarówno ziarna kuliste, jak i ziarna wydłużone wynika z faktu współobecności dwóch faz krystalicznych.

- 3) Na podstawie przeprowadzonych badań mechanizm tworzenia się spinelu z prekursora współstrącanego kwaśnym węglanem amonu można opisać następująco. W pierwszym etapie, poniżej 160°C, następuje rozkład dawsonitu amonowego do amorficznego tlenku glinu. Jednocześnie, w tym samym zakresie temperaturowym, hydrotalkit dzięki uwolnieniu międzywarstwowego H₂O ulega przemianie w „phase II”. Faza ta ulega rozpadowi poniżej 300°C. W tym samym czasie rozpoczyna się krystalizacja tlenku magnezu oraz nieznanej fazy (słabe refleksy na widmach HT-XRD 2θ ok. 34° i 68°), przypuszczalnie produktu reakcji pomiędzy „phase II” pochodzącym z rozkładu hydrotalkitu a amorficznym tlenkiem glinu pochodzącym z rozkładu dawsonitu amonowego. Podczas dalszego ogrzewania prekursora (300°C-500°C) rosną krystality MgO i faza ta pozostaje dominującą, a jednocześnie na widmach XRD zanikają refleksy od „nieznanej” fazy. Następnie (pomiędzy 500°C a 800°C) przypuszczalnie w wyniku reakcji tlenku magnezu z amorficznym tlenkiem glinu powstaje nieuporządkowana faza spinelowa (Mg_{0,64}Al_{0,36})(Al_{0,82}Mg_{0,18})₂O₄. W dalszym etapie faza ta porządkuje się stanowiąc jednocześnie zarodki krystalizacji dla izostrukuralnej fazy γ-Al₂O₃ (840°C). W 950°C fazą dominującą jest już MgAl₂O₄, lecz analiza dyfrakcyjna pokazuje nadal obecność MgO i γ-Al₂O₃. Podczas dalszego ogrzewania, tlenek magnezu i glinu reagują one ze sobą co prowadzi do uzyskania MgAl₂O₄. Powyżej 1100°C jedyną obserwowaną fazą jest spinel.
- 4) Potwierdzona została również teza iż kontakt między cząstkami faz składowych prekursorów spinelu glinowo-magnezowego ma związek z ich morfologią i decyduje o spiekalności finalnego proszku MgAl₂O₄. Proszek uzyskany z prekursora o kulistych ziarnach otrzymanego metodą współstrącania w 10°C spieka się lepiej aniżeli proszki z prekursorów o ziarnach wydłużonych osiągając 98,89±0,12% gęstości teoretycznej. Proszek otrzymany z prekursora o podobnej kulistej morfologii, wykonany zaproponowaną w pracy metodą dwustopniową spieka się swobodnie w temperaturze 1750°C przez 2 h do gęstości względnej 99,92±0,04%. Uzyskany spiek jest przeświecalny. Ma to związek z jeszcze lepszym kontaktem pomiędzy jego cząstkami składowymi, który wymuszony jest tworzeniem się heteroaglomeratów (faza hydrotalkitowa pokrywa cząstki dawsonitu amonowego) lub też struktur typu „rdzeń-powłoka” (hydrotalkit lub inny związek zawierający magnez krystalizuje na powierzchni dawsonitu amonowego).
- 5) Kluczem do wytworzenia polikrystalicznego MgAl₂O₄ o wysokich wartościach transmisji metodą spiekania pod ciśnieniem z dodatkiem LiF jest właściwy dobór sposobu prowadzenia procesu spiekania, co zgodne jest z postawioną na początku tej pracy tezą.

Na podstawie przeprowadzonych badań za najlepszą dla osiągnięcia wysokiej przeświecalności temperaturę spiekania pod ciśnieniem uznano 1500°C (szybkość przyrostu temperatury 20°/min) przy 1,5 wag.% dodatku LiF oraz przyłożeniu maksymalnego ciśnienia (30 MPa) w 1300°C. Ceramika MgAl₂O₄ otrzymana w ten sposób jest jednorodna i przeświecalna, wartość transmisji mierzona na 1 mm dysku wykonanym z tego tworzywa wynosi od 87,3% dla fali o $\lambda=4\ \mu\text{m}$ do 60,1% dla 300 nm.

LITERATURA

1. I. E. Reimanis, K. Rozenburg, H. J. Kleebe: A Review on the Sintering and Microstructure Development of Transparent Spinel ($MgAl_2O_4$), *Journal of the American Ceramic Society*, 92, 7 2009, 1472–1480
2. D. D. Silva, A. R. Boccaccini: Industrial Developments in the Field of Optically Transparent Inorganic Materials: A Survey of Recent Patents, *Recent Patents on Materials Science* 1, 2008, 56-73
3. J. Li, Y. Wu, Y. Pan, W. Liu, L. Huang, J. Guo: Fabrication, microstructure and properties of highly transparent Nd:YAG laser ceramics, *Optical Materials*, 31, 1, 2008, 6-17
4. R. Apte, M.P.B van Bruggen: Transparent Alumina: A Light-Scattering Model, *Journal of the American Ceramic Society*, 86, 2003, 480–486
5. A. Krell, J. Klimke, T. Hutzler: Transparent compact ceramics: Inherent physical issues, *Optical Materials*, 31, 8, 2009, 1144-1150
6. A. Ikesue, K. Yoshida: Influence of pore volume on laser performance of Nd: YAG ceramics, *Journal of Materials Science* 34, 1999, 1189-1195
7. A. Krell, T. Hutzler, J. Klimke: Transmission physics and consequences for materials selection, manufacturing, and applications, *Journal of the European Ceramic Society* 29, 2009, 207–221
8. R. Apetz, M. P. B. van Bruggen: Transparent Alumina: A Light-Scattering. Model, *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, 86, 480-486
9. G.R. Villalobos, J.S. Sanghera, I.D. Aggarwal: Transparent Ceramics: Magnesium Aluminate Spinel 2005 NRL Review, [http://www.nrl.navy.mil/Review05/images/05Materials\(Villalobos\).pdf](http://www.nrl.navy.mil/Review05/images/05Materials(Villalobos).pdf)
10. <http://alemassociates.com/mambo/content/view/33/1/>
11. H. Yamamoto, T. Mitsuko, S. Iio: Translucent polycrystalline ceramic and method for making same. Europe Patent Application EP 1 053 983 A2, IPK7 C04B35/115, 22.11, 2000
12. A. Krell: Introduction, Special Issue on Transparent Ceramics., *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 2, 2009, 205
13. http://www.ge.com/innovation/timeline/eras/science_and_research.html
14. G.D. Miles, R.A.J. Sambell, J. Rutherford, G.W. Stephenson: Fabrication of fully dense transparent polycrystalline magnesia, *Transactions of the British Ceramic Society* 66, 1967, 319–335
15. R.D. Anderson: Transparent yttria-based ceramics and method for producing same, US Patent 3545987, 1970
16. S. Greskovich, K.N. Woods, J.P. Chernoch: Polycrystalline Ceramic Laser, *American Ceramic Society Bulletin*, 51, 4, 1972, 324
17. S. Greskovich, J. P. Chernoch: Polycrystalline ceramic lasers, *Journal of Applied Physics*, 44, 10, 1973, 4599
18. A. Ikesue, A. Furusato, K. Kamata: Fabrication of Polycrystalline, Transparent YAG Ceramics by a Solid-State Reaction Method, *Journal of the American Ceramic Society*, 78, 1, 1995, 225-228
19. G. L. Messing, A. J. Stevenson: Toward Pore-Free Ceramics, *Science*, 17.10.2008, 383-384
20. A. Ikesue, Y. L. Aung: Ceramic laser materials, *Nature Photonics*, 2, 2008, 721-727

21. Y. Rabinovitch, C. Bogicevic, F. Karolak, D. Tétard, H. Dammak: Freeze-dried nanometric neodymium-doped YAG powders for transparent ceramics, *Journal of Materials Processing Technology*, 199, 1-3, 2008, 314-320
22. R. Chaim, R. Marder-Jaekel, J.Z. Shen: Transparent YAG ceramics by surface softening of nanoparticles in spark plasma sintering, *Materials Science and Engineering: A*, 429, 1-2, 15, 2006, 74-78
23. T. Tachiwaki, M. Yoshinaka, K. Hirota, T. Ikegami, O. Yamaguchi: Novel synthesis of $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) leading to transparent ceramics, *Solid State Communications*, 119, 10-11, 2001, 603-606
24. Y. Rabinovitch, D. Tétard, M. D. Faucher, M. Pham-Thi: Transparent polycrystalline neodymium doped YAG: synthesis parameters, laser efficiency, *Optical Materials*, 24, 1-2, 2003, 345-351
25. K.A. Appiagyei, G.L. Messing, J.Q. Dumm: Aqueous slip casting of transparent yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics, *Ceramics International*, 34, 5, 2008, 1309-1313
26. G.A. Kumar, L. Jianren, A.A. Kaminskii, K.-I. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, N.V. Unnikrishnan: Spectroscopic and stimulated emission Characteristics of Nd^{3+} in transparent YAG ceramics, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 40, 2004, 747-758
27. M. Tsunekane, T. Taira, 300 W continuous-wave operation of a diode edge-pumped, hybrid composite Yb:YAG microchip laser, *Optics Letters*, 31, 13, 2006, 2003-2005
28. <http://www.konoshima.co.jp>
29. <https://www.llnl.gov>
30. T. Yanagitani, H. Yagi, JP Patent 10-101333, 1998
31. S. Shinichi, W. Akio, S. Masahiro, K. Toshihiro, Y. Takakimi, JP Patent 2-283663, 1990
32. K. Miyauchi, I. Matsuyama, G. Toda, US Patent 4019915, 1977
33. N. Tanaka, Y. Higuchi, M. Katsube, M. Sube, PCT Patent Application WO 02/49984 A1, Int. Class. IPK7 C04B35/00, 27.6.2002.
34. http://world.casio.com/corporate/news/2004/ceramic_lens.html
35. G.H. Haertling, C.E. Land: Hot-pressed $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$ ferroelectric ceramics for electrooptic applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 54, 1971, 1-11
36. R. Kitoh, K. Fukuda, N. Arimura: Method for Preparing PLTZ Transparent Ceramic US5139689, 1992
37. S. Kawashima, M. Nishida, Y. Matsuo, H. Ouchi, S. Hayakawa: Method of making a transparent ferroelectric ceramic element, US4057324, 1977
38. T. Ikegami, J.G. Li, T. Mori: Fabrication of transparent yttria ceramics by the low-temperature synthesis of yttrium hydroxide, *Journal of the American Ceramic Society*, 85, 2002, 1725-1729
39. H. Eilers: Fabrication, optical transmittance, and hardness of IR-transparent ceramics made from nanophase yttria, *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 2007, 4711-4717
40. J. Mouzon, A. Maitre, L. Frisk, N. Lehto, M. Oden: Fabrication of transparent yttria by HIP and the glass-encapsulation method, *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 2009, 311-316
41. S. K. Dutta, G. E. Gazza: Transparent Y_2O_3 by Hot-Pressing, *Materials Research Bulletin*, 4, 11, 1969, 791-796

42. R. A. Lefever, J. Matsho: Transparent Yttrium Oxide Ceramics, *Materials Research Bulletin*, 2, 9, 1967, 865–869
43. K. Majima, N. Niimi, M. Watanabe, S. Katsuyama, H. Nagai: Effect of LiF Addition on the Preparation and Transparency of Vacuum Hot Pressed Y_2O_3 , *Materials Transactions, JIM* 35, 9, 1994, 645-650
44. C. Greskovich, S. Duclos: Ceramic Scintillators, *Annual Reviews of Materials Science* 27, 1997, 69-88
45. A. Shirakawa, K. Takaichi, H. Yagi, J.-F. Bisson, J. Lu, M. Musha, K. Ueda, T. Yanagitani, T. Petrov, A. Kaminskii: Diode-pumped mode-locked $Yb^{3+}:Y_2O_3$ ceramic laser. *Optics Express*, 11, 2003, 2911–2916
46. A.C. Bravo, L. Longuet, D. Autissier, J.F. Baumard, P. Vissie, J.L. Longuet: Influence of the powder preparation on the sintering of Yb-doped Sc_2O_3 transparent ceramics, *Optical Materials*, 31, 5, 2009, 734-739
47. <http://www.konoshima.co.jp/en/index.html>
48. J.E. Alaniz, F.G. Perez-Gutierrez, G. Aguilar, J.E. Garay: Optical properties of transparent nanocrystalline yttria stabilized zirconia, *Optical Materials*, 32, 1, 2009, 62-68
49. K. Tsukuma, Y. Kubota, T. Tsukidate: Transparent ZrO_2 - Y_2O_3 - TiO_2 ceramics, *Advances in Ceramics, Science and Technology of Zirconia*, vol. 24, 1988, 287
50. K. Tsukuma: Transparent titania–yttria–zirconia ceramics. *Journal of Materials Science Letters*, 1986, 5, 1143–1144
51. M. Wolff, R. Clasen: Investigation on the transparent polycrystalline zirconia, CFI/BER. DKG, 82, 13, 2005, 166–169
52. J. Klimke, A. Krell: Polycrystalline ZrO_2 -Transparent Ceramics with High Refractive Index, Fraunhofer IKTS, Annual Report, Department: Materials, 2005, 23
53. U. Anselmi-Tamburini, J.N. Woolman, Z.A. Munir: Transparent Nanometric Cubic and Tetragonal Zirconia Obtained by High-Pressure Pulsed Electric Current Sintering, *Advanced Functional Materials*, 17, 2007, 3267
54. S.R. Casolco, J. Xu, J.E. Garay: Transparent/translucent polycrystalline nanostructured yttria stabilized zirconia with varying colors, *Scripta Materialia* 58, 2008, 516-519
55. E. Alaniz, F.G. Perez-Gutierrez, G. Aguilar, J.E. Garay: Optical properties of transparent nanocrystalline yttria stabilized zirconia, *Optical Materials*, 32, 1, 2009, 62-68
56. A. Krell, J. Klimke, T. Hutzler: Advanced spinel and sub- μm Al_2O_3 for transparent armour applications, *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 2, 2009, 275-281
57. J.-G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee, T. Mori: Fabrication of Translucent Magnesium Aluminum Spinel Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 83, 11, 2000, 2866-2868
58. A. Wajler, H. Tomaszewski, H. Węglarz: Transparent cobalt-doped magnesium aluminate ceramics for Q-switch applications – powder preparation and sintering studies, *Proceedings of EMRS 2008 Fall Meeting, Symposium I: Functional and Structural Ceramic and Ceramic Matrix Composites*, 2008, 157-166

59. A. Goldstein, A. Goldenberg, Y. Yeshurun, M. Hefetz: Transparent $MgAl_2O_4$ Spinel from a Powder Prepared by Flame Spray Pyrolysis, *Journal of the American Ceramic Society*, 91, 12, 2008, 4141–4144
60. J. Kusiński: *Lasery i ich zastosowanie w inżynierii materiałowej*, wyd. Akapit Kraków 2000
61. G. Baudin, R. Martinez, P. Pena: High Temperature Mechanical Behavior of Stoichiometric Magnesium Spinel, *Journal of the American Ceramic Society*, 78, 9, 1995, 1857–1862
62. I. Ganesh, S.M. Olhero, P. M.C. Torres, J.M.F. Ferreira: Gelcasting of Magnesium Aluminate Spinel Powder, *Journal of the American Ceramic Society*, 92, 2, 2009, 350–357
63. C. Baudin, P. Pena: Influence of stoichiometry on fracture behaviour of magnesium aluminate spinels at 1200°C, *Journal of the European Ceramic Society*, 17, 12, 1997, 1501–1511
64. R. C. Peterson, G. A. Lager, R. L. Hitterman: A Time-of-Flight Neutron Powder Diffraction Study of $MgAl_2O_4$ at Temperatures up to 1273 K, *American Mineralogist*, 76, 9–10, 1991, 1455–1458
65. K. E. Green, J. L. Hastert, D.W. Roy: Polycrystalline $MgAl_2O_4$ Spinel-A Broad Band Optical Material for Offensive Environments, Window & Dome Technologies and Material, Proceedings of the Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers A90-34551, Bellingham, WA, 1989, 14–74
66. T. Yano: Effects of neutron irradiation on the mechanical properties of magnesium aluminate spinel single crystals and polycrystals, *Journal of the American Ceramic Society*, 82, 2, 1999, 3355–3364
67. A. Laobuthee, S. Wongkasemjit, E. Traversa, R.M. Laine: $MgAl_2O_4$ spinel powders from oxide one pot synthesis (OOPS) process for ceramic humidity sensors, *Journal of the European Ceramic Society*, 20, 2000, 91–97
68. K. V. Yumashev, I. A. Denisov, N. N. Posnov, N. V. Kuleshov, R. Moncorge: Excited state absorption and passive Q-switch performance of Co^{2+} doped oxide crystals, *Journal of Alloys and Compounds*, 341, 1–2, 2002, 366–370
69. M.G. Brik, N.M. Avram, C.N. Avram, C. Rudowicz, Y.Y. Yeung, P. Gnutek: Ground and excited state absorption of Ni^{2+} ions in $MgAl_2O_4$: Crystal field analysis, *Journal of Alloys and Compounds*, 432, 1–2, 2007, 61–68
70. J.T. Bailey, R. Russel: Sintered spinel ceramics, *Ceramic Bulletin*, 47, 11, 1968, 1025–1029
71. R.J. Bratton: Coprecipitates yielding $MgAl_2O_4$ spinel powders. *Ceramic Bulletin*, 48, 8, 1969, 759–762
72. R. Pampuch, K. Haberko, M. Kordek: *Nauka o procesach ceramicznych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1992
73. D. Domanski, G. Urretavizcaya, F. J. Castro, F. C. Gennari: Mechanochemical Synthesis of Magnesium Aluminate Spinel Powder at Room Temperature, *Journal of the American Ceramic Society*, 87, 12, 2004, 2020–2024
74. B. Plesingerova, N. Stevulova, M. Luxova, E. Boldizarova: Mechanochemical Synthesis of Magnesium Aluminate Spinel in Oxide-Hydroxide Systems, *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 8, 5–6, 2000, 287–293
75. W. Kim, F. Saito: Effect of Grinding on Synthesis of $MgAl_2O_4$ Spinel from a Powder Mixture of $Mg(OH)_2$ and $Al(OH)_3$, *Powder Technology*, 113, 2000, 109–113

76. K.J.D. Mackenzie, J. Temuujin, T.S. Jadambaa, M.E. Smith, P. Angerer: Mechanochemical Synthesis and Sintering Behavior of Magnesium Aluminate Spinel, *Journal of Materials Science*, 35, 2000, 5529–5535
77. L. Krilova, N. Stevulova: The Kinetic Study of the Synthesis of Magnesium Aluminate Spinel from Mechanochemically Treated Mixtures of Oxide- Hydroxide, *Journal of Materials Science*, 39, 2004, 5403–5405
78. F. Nadachowski, S. Jonas, W. Ptak: Wstęp do projektowania technologii ceramicznych, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Techniczne AGH, Kraków 1999
79. L.R. Ping, A.-M. Azad, T.W. Dung: Magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) spinel produced via self-heat-sustained (SHS) technique, *Materials Research Bulletin*, 36, 2001, 1417–1430
80. R. Ianoş, R. Lazău: Combustion synthesis, characterization and sintering behavior of magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) powders, *Materials Chemistry and Physics*, 115, 2009, 645–648
81. R. Ianoş, I. Lazău, C. Păcurariu, P. Barvinschi: Solution combustion synthesis of $MgAl_2O_4$ using fuel mixtures, *Materials Research Bulletin*, 43, 2008, 3408–3415
82. R. Ianoş, I. Lazău, C. Păcurariu, P. Barvinschi: Application of New Organic Fuels in the Direct $MgAl_2O_4$ Combustion Synthesis, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 6, 2008, 931–938
83. I. Ganesh, R. Johnson, G. V. N. Rao, Y. R. Mahajan, S. S. Madavendra, B. M. Reddy: Microwave-assisted combustion synthesis of nanocrystalline $MgAl_2O_4$ spinel powder, *Ceramics International*, 31, 1, 2005, 67–74
84. D. Lepkova, A. Bartarjav, B. Samuneva, Y. Ivanova, L. Georgieva: Preparation and Properties of Ceramics from Magnesium Spinel by Sol–Gel Technology, *Journal of Material Science*, 26, 1991, 4861–4864
85. T. Shiono, K. Shiono, K. Miyamoto, G. Pezzotti: Synthesis and Characterization of $MgAl_2O_4$ Spinel Precursor from a Heterogeneous Alkoxide Solution Containing Fine MgO Powder, *Journal of the American Ceramic Society*, 83, 1, 2000, 235–237
86. J. Parmentier, M. Richard-Plouet, S. Vilminot: Influence of the sol-gel synthesis on the formation of spinel $MgAl_2O_4$, *Materials Research Bulletin* 33, 11, 1998, 1717–1723
87. H.E. Walker Jr., J.W. Owens, M. Etienne, D. Walker: The novel low temperature synthesis of nanocrystalline $MgAl_2O_4$ spinel using “gel” precursors, *Materials Research Bulletin* 37, 2002, 1041–1050
88. G. Ye, G. Oprea, T. Troczynski: Synthesis of $MgAl_2O_4$ Spinel Powder by Combination of Sol–Gel and Precipitation Processes, *Journal of the American Ceramic Society*, 88, 11, 2005, 3241–3244
89. G. Ye, T. Troczynski: Mechanical Activation of Heterogeneous Sol–Gel Precursors for Synthesis of $MgAl_2O_4$ Spinel, *Journal of the American Ceramic Society*, 88, 10, 2005, 2970–2974
90. M.P. Pechini, Method of Preparing Lead and Alkaline-Earth Titanates and Niobates, and Coating metod Rusing the Same to Form a Capacitor, U.S. Patent No. 3330697, 1967
91. A.S. Maia, R. Stefani, C.A. Kodaira, M.C.F.C. Felinto, E.E.S. Teotonio, H.F. Brito: Luminescent nanoparticles of $MgAl_2O_4:Eu, Dy$ prepared by citrate sol–gel method, *Optical Materials*, 31, 2, 2008, 440–444

92. J. Xiaolin, Z. Haijun, Y. Yongjie, L. Zhanjie: Effect of the citrate sol-gel synthesis on the formation of $MgAl_2O_4$ ultrafine powder, *Materials Science and Engineering: A*, 379, 1-2, 15, 2004, 112-118
93. A. Saberi, F. Golestani-Fard, M. Willert-Porada, Z. Negahdari, C. Liebscher, B. Gossler: A novel approach to synthesis of nanosize $MgAl_2O_4$ spinel powder through sol-gel citrate technique and subsequent heat treatment, *Ceramics International*, 35, 3, 2009, 933-937
94. Z. Haijun, J. Xiaolin, Y. Yongjie, L. Zhanjie, Y. Daoyuan, L. Zhenzhen: The effect of the concentration of citric acid and pH values on the preparation of $MgAl_2O_4$ ultrafine powder by citrate sol-gel process, *Materials Research Bulletin*, 39, 6, 2004, 839-850
95. Z.-Z. Chen, E.-W. Shi, H.-W. Zhang, Y. Zhang, X.-B. Li, X.-C. Liu, B. Xiao: Hydrothermal Synthesis of Magnesium Aluminate Platelets, *Journal of the American Ceramic Society*, 89, 12, 2006, 3635-3637
96. C. R. Bickmore, K. Waldner, D. R. Treadwell, R. M. Laine: Ultrafine Spinel Powders by Flame Spray Pyrolysis of a Magnesium Aluminium Double Alkoxide, *Journal of the American Ceramic Society*, 79, 5, 1996, 1419-1423
97. J.-G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee, T. Mori, Y. Yajima: A wet-chemical process yielding reactive magnesium aluminate spinel ($MgAl_2O_4$) powder, *Ceramics International*, 27, 4, 2001, 481-489
98. J.-G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee, T. Mori, Y. Yajima: Synthesis of Mg-Al spinel powder via precipitation using ammonium bicarbonate as the precipitant, *Journal of the European Ceramic Society*, 21, 2, 2001, 139-148
99. J.-G. Li, T. Ikegami, J.-H. Lee, T. Mori, Y. Yajima: Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant, *Journal of the European Ceramic Society*, 20, 2000, 2395-2405
100. X.L. Duan, C.F. Song, Y.C. Wu: Preparation and optical properties of nanoscale $MgAl_2O_4$ powders doped with Co^{2+} ions, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, 29, 2008, 3516-3519
101. A. Wajler, H. Tomaszewski, Ł. Zych, H. Węglarz: Nanoproszki spinelu glinowo-magnezowego otrzymywane metodą współstrącania - wpływ czynnika strącającego na właściwości proszku, *Inżynieria Materiałowa*, 2, 2006, 63-68
102. A. Wajler, H. Tomaszewski, E. Drożdż-Cieśla, H. Węglarz, R. Diduszko, Z. Kaszkur: Mechanizm syntezy spinelu glinowo-magnezowego otrzymywanego z prekursorów węglanowych, *Ceramika/Polski Biuletyn Ceramiczny*, 103, 2008, 781-789
103. A. Wajler, H. Tomaszewski, E. Drożdż-Cieśla, H. Węglarz, Z. Kaszkur: Study of magnesium aluminate spinel formation from carbonate precursors, *Journal of the European Ceramic Society*, 28, 13, 2008, 2495-2500
104. Y.M. Chiang, D.P. Birnie, W.D. Kingery: *Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering*, John Wiley & Sons, New York, 1997
105. M.J. Mayo: Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles, *International Materials Reviews*, 41, 3, 1996, 85 - 115
106. A. Dupont, A. Largeteau, C. Parent, B. Le Garrec, J. M. Heintz: Influence of the yttria powder morphology on its densification ability, *Journal of the European Ceramic Society*, 25, 2005, 2097-2103

107. R.J. Bratton : Initial Sintering Kinetics of $MgAl_2O_4$, *Journal of the American Ceramic Society*, 52, 8, 1969, 417-419
108. R.S. Averbach, H.J. Höfler, H. Hahn, J.C. Logas: Sintering and grain growth in nanocrystalline ceramics., *Nanostructured Materials*, 1, 1992, 173-178
109. J.R. Groza : Sintering of nanocrystalline powders, *International Journal of Powder Metallurgy*, 35, 1997, 59– 66
110. C.-J. Ting, H.-Y. Lu: Hot Pressing of Magnesium Aluminate Spinel—I. Kinetics and Densification Mechanism, *Acta Materialia*, 47, 3, 1999, 817–830
111. C.-J. Ting, H.-Y. Lu: Hot Pressing of Magnesium Aluminate Spinel—II. Microstructure Development, *Acta Materialia*, 47, 3, 1999, 831–840
112. Y. M. Chiang, W. D. Kingery: Grain Boundary Migration in Nonstoichiometric Solid Solutions of Magnesium Aluminate Spinel: I, Grain Growth Studies, *Journal of the American Ceramic Society*, 72, 2, 1989, 271–277
113. Y. M. Chiang, W. D. Kingery: Grain Boundary Migration in Nonsotichiometric Solid Solutions of Magnesium Aluminate Spinel: II, Effects of Grain-Boundary Nonstoichiometry, *Journal of the American Ceramic Society*, 73, 5, 1990, 1153–1158
114. D. W. Roy, J. L. Hastert: Polycrystalline $MgAl_2O_4$ Spinel for High Temperature Windows, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 4, 7–8, 1983, 502–509
115. F. F. Lange, D. R. Clarke: Morphological Changes of an Intergranular Film in a Polycrystalline Spinel, *Journal of the American Ceramic Society*, 65, 1982, 502–506
116. G. Villalobos, J. Sanghera, I. Aggarwal: Degradation of Magnesium Aluminum Spinel by Lithium Fluoride Sintering Aid, *Journal of the American Ceramic Society*, 88, 5, 2005, 1321–1322
117. K. Rozenburg, I. E. Reimanis, H.-J. Kleebe, R. L. Cook: Chemical Interaction Between LiF and $MgAl_2O_4$ Spinel During Sintering, *Journal of the American Ceramic Society*, 90, 7, 2007, 2038–2042
118. K. Rozenburg, I. E. Reimanis, H.-J. Kleebe, R. L. Cook: Sintering Kinetics of a $MgAl_2O_4$ Spinel Doped with LiF, *Journal of the American Ceramic Society*, 91, 2, 2008, 444–450
119. I. E. Reimanis, H.-J. Kleebe: Reactions in the Sintering of $MgAl_2O_4$ Spinel Doped with LiF, *International Journal of Materials Research*, 98, 2007, 1273–1278
120. K. Tsukuma: Transparent $MgAl_2O_4$ spinel ceramics produced by HIP post-sintering, *Journal of the Ceramic Society of Japan* 114, 10, 2006, 802-806
121. A. Mussi, G. Bernard Granger, A. Addad, N. Benameur, F. Beclina, A. Bataillea: Inversion defects in $MgAl_2O_4$ elaborated by pressureless sintering pressureless sintering plus hot isostatic pressing, and spark plasma sintering, *Scripta Materialia* 61, 2009, 516–519
122. T. C. Lu, X. H. Chang, J. Q. Qi, and X. J. Luo, Q. M. Wei, S. Zhu, K. Sun, J. Lian, L. M. Wang: Low-temperature high-pressure preparation of transparent nanocrystalline $MgAl_2O_4$ ceramics, *Applied Physics Letters*, 88, 2006, 213120
123. J. Zhang, T. Lu, X. Chang, N. Wei, W. Xu: Related mechanism of transparency in $MgAl_2O_4$ nano-ceramics prepared by sintering under high pressure and low temperature, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42, 2009, 052002

124. D.M. Hulbert, A. Anders, J. Andersson, E. J. Lavernia, A. K. Mukherjee: A discussion on the absence of plasma in spark plasma sintering, *Scripta Materialia*, 60, 10, 2009, 835-838
125. K. Morita, B.-N. Kim, K. Hiraga, H. Yoshida: Fabrication of transparent $MgAl_2O_4$ spinel polycrystal by spark plasma sintering processing, *Scripta Materialia*, 58, 2008, 1114–1117
126. N. Frage, S. Cohen, S. Meir, S. Kalabukhov, M. P. Dariel: Spark plasma sintering (SPS) of transparent magnesium-aluminate spinel, *Journal of Materials Science*, 42, 2007, 3273–3275
127. S. Meir, S. Kalabukhov, N. Froumin, M. P. Dariel, N. Frage: Synthesis and Densification of Transparent Magnesium Aluminate Spinel by SPS Processing, *Journal of the American Ceramic Society*, 92, 2, 2009, 358–364
128. G. Bernard-Granger, N. Benameur, C. Guizard, M. Nygren: Influence of graphite contamination on the optical properties of transparent spinel obtained by spark plasma sintering, *Scripta Materialia*, 60, 2009, 164–167
129. Z. Kaszkur: Powder diffraction beyond the Bragg law: study of palladium nanocrystals, *Journal of Applied Crystallography*, 2000, 33, 1262-1270
130. J.-Y. Park, S.-G. Oh, U. Paik, S.-K. Moon: Preparation of aluminum oxide particles using ammonium acetate as precipitating agent, *Materials Letters*, 56, 2002, 429-434
131. S. Hokazono, K. Manako, A. Kato: The sintering behaviour of spinel powders produced by heterogeneous precipitation technique, *British Ceramic Transactions Journal*, 91, 1992, 77 -79
132. J. Katanic-Popovic, N. Miljevic, S. Zec: Spinel formation from coprecipitated gel, *Ceramics International*, 17, 1991, 49-52
133. G. Gusmano, P. Nunziante, E. Traversa: The Mechanism of $MgAl_2O_4$ Spinel Formation from the Thermal Decomposition of Coprecipitated Hydroxides, *Journal of the European Ceramic Society*, 7, 1991, 31-39
134. Y. Wang, T. Mori, J.-G. Li, Y. Yajima, J. Drennan: Synthesis, characterization and sinterability of 10 mol% Sm_2O_3 -doped CeO_2 nanopowders via carbonate precipitation, *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 4-5, 2006, 417-422
135. T. Ikegami, J.-G. Li, T. Mori: Fabrication of Transparent Yttria Ceramics by the Low-Temperature Synthesis of Yttrium Hydroxide, *Journal of the American Ceramic Society* 2002, 85, 7, 1725-1729
136. W. Yang, Y. Kim, P.K.T. Liu, M. Sahimi, T. Tsotsis: A study by in situ techniques of the thermal evolution of the structure of a Mg-Al- CO_3 layered double hydroxide, *Chemical Engineering Science* 57, 2002, 2945-2953
137. E. Kanazaki: Thermal behavior of the hydroxide-like layered structure of Mg and Al-layered double hydroxides with interlayer carbonate by means of in situ powder HTXRD and DTA/TG, *Solid State Ionics*, 106, 1998, 279-284
138. K. Morinaga, T. Torikai, K. Nakagawa, S. Fujino: Fabrication of fine α -alumina powders by thermal decomposition of ammonium aluminum carbonate hydroxide (AACH), *Acta Materialia*, 48, 18-19, 2000, 4735-4741
139. M.S. Yalfani, M. Santiago, J. Petrez-Ramirez: In situ studies during thermal activation of dawsonite-type compounds to oxide catalysts, *Journal of Materials Chemistry*, 17, 2007, 1222-1229

140. J.T. Kloprogge, R.L. Frost: Fourier Transform Infrared and Raman Spectroscopic Study of the Local Structure of Mg-, Ni-, and Co-Hydrotalcites, *Journal of Solid State Chemistry* 146, 1999, 506-515
141. Karta Charakterystyki Substancji/Preparatu: Amonu Azotan, nr katalogowy 136990726, Polskie Odczynniki Chemiczne
142. P.S. Braterman, Z.P. Xu, F. Yarberry: Layered Double Hydroxides (LDHs), *Handbook of Layered Materials* (S.M. Auerbach, K.A. Corrado, P.K. Dutta) 2004, 372
143. H. Tomaszewski, H. Węglarz, R. De Gryse: Crystallization of yttria under hydrothermal conditions, *Journal of the European Ceramic Society*, 17, 2, 1997, 403-406
144. A.M. Islam, B.Z. Chowdhry, M.J. Snowden: Heteroaggregation in colloidal dispersions, *Advances in Colloid and Interface Science* 62, 1995, 109-136
145. H. Ciao, Z. Zheng, L. Zhang, L. Xiao: SnO₂@C core-shell spheres: synthesis, characterization, and performance in reversible Li-ion storage, *Journal of Materials Science*, 8, 43, 2008, 2778-2784
146. H. Węglarz, A. Wajler, H. Tomaszewski, M. Możdżonek, Z. Librant: Sintering Studies of Transparent Yttria Ceramics, 11th Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, Kraków 2009