

UTJECAJ VRSTE PREKURSORA NA KRISTALIZACIJSKO PONAŠANJE PRED-KORDIJERITNIH PRAŠAKA PRIPRAVLJENIH SOL-GEL METODOM

EFFECT OF PRECURSORS NATURE ON THE CRYSTALLIZATION BEHAVIOUR OF SOL-GEL DERIVED PRE-CORDIERITE POWDERS

Jelena Macan, Hrvoje Ivanković, Marica Ivanković

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Marulićev trg 19, HR-10000 Zagreb

Sažetak: Istraživana je mogućnost pripreme pre-kordijeritnih prašaka stehiometrijskog sastava ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_8$) iz različitih prekursora sol-gel postupkom. Pripravljeno je šest različitih gelova. Praćen je utjecaj prirode prekursora na kristalizacijsko ponašanje pre-kordijeritnih prašaka. U tu svrhu korištene su diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC), termogravimetrijska analiza (TGA) i rendgenska difrakcijska analiza (XRD). Analizom dobivenih rezultata ustanovljeno je da korištenje različitih prekursora znatno utječe na kristalizacijsko ponašanje dobivenih kordijeritnih gelova.

Ključne riječi: sol-gel, kordijerit, različiti prekursori

Abstract: Possibility of sol-gel synthesis of stoichiometric pre-cordierite powders ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_8$) from various precursors was investigated. Six different gels were prepared. The influence of precursors nature on the crystallization behaviour of pre-cordierite powders was studied by differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA) and X-ray diffraction analysis (XRD). Obtained results show that different nature of the precursors significantly influences crystallization behaviour of the cordierite gels.

Key words: sol-gel, cordierite, various precursors

1. UVOD

Kordijerit ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) posjeduje čitav niz fizikalno-kemijskih svojstava, kao što su mala dielektrična konstanta, mali koeficijent linearnog toplinskog rastezanja te velika toplinska i kemijska stabilnost, koje ga čine vrlo zanimljivim i široko primjenjivim keramičkim materijalom. Da bi se ostvarila ta svojstva, potrebno je pripremiti vrlo čistu i homogenu keramiku gotovo teorijske gustoće. Zbog vrlo uskog temperaturnog intervala sinteriranja, koji se nalazi $\sim 25^\circ\text{C}$ ispod točke inkongruentnog taljenja (1460°C), praktički je nemoguće pripremiti keramiku spomenutih karakteristika tradicionalnim načinima pripreme. Stoga se posljednjih godina intenzivno istražuju kemijske metode pripreme vrlo homogenih pre-kordijeritnih prašaka, pri čemu je najviše pozornosti privukla sol-gel metoda. Prednost te metode je što omogućuje kontrolu razine homogenosti dobivenih prašaka u rasponu dimenzija od molekularne do nekoliko desetaka nanometara. Ciljanim "krojenjem" homogenosti pre-kordijeritnih prašaka moguće je sniziti temperaturu sinteriranja kako bi se proces zgušnjavanja odvijao prije kristalizacije, čime se omogućuje dizajniranje i bolja kontrola mikrostrukture keramičkog produkta, a time i njegovih svojstava.

Sol-gel metoda može koristiti različite ishodne materijale: koloidne suspenzije, topljive soli i metalne alkoksidi [1], a sam pojam dosta je širok i obuhvaća različite tehnike pripreme. Do geliranja sustava dolazi reakcijama hidrolize i kondenzacije alkoksida prekursora (obično silicija), uz kiselinu ili bazu kao katalizator [2]. U slučaju pripreme kordijeritnih prašaka metodom hidrolize i kondenzacije kad se kao aluminijski i silicijski prekursori koriste njihovi alkoksidi, razlike u brzini njihove hidrolize i kondenzacije mogu izazvati segregaciju u sustavu, posljedica koje su viša temperatura kristalizacije kordijerita i pojava neželjenih kristalnih faza [3,4]. Te razlike mogu se smanjiti vezanjem aluminijskog alkoksida u kompleks [5], čime se usporava njegova kondenzacija.

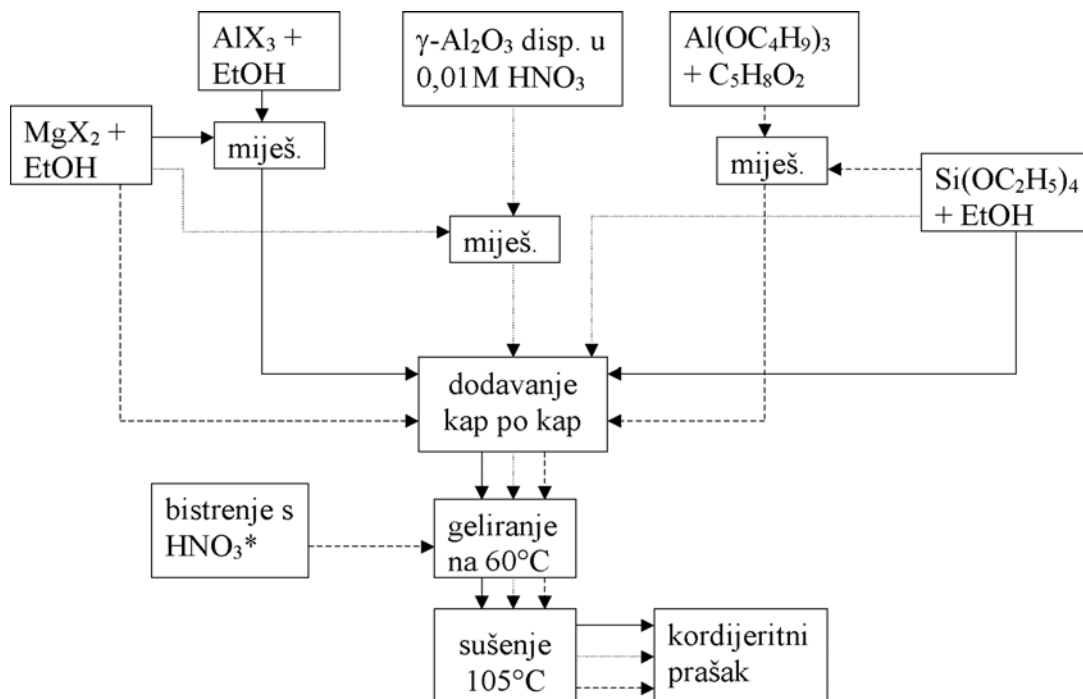
Cilj ovog rada je pripremiti gelove stehiometrijskog kordijeritnog sastava ($\text{Mg}:\text{Al}:\text{Si} = 2:4:5$) upotrebom različitih prekursora radi ispitivanja utjecaja njihove prirode na kristalizacijsko ponašanje dobivenih prašaka.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Koristeći različite prekursore, sol-gel metodom pripravljeno je šest kordijeritnih gelova. Pregled korištenih prekursora dan je u tablici 1., a shema pripreme pojedinih gelova na slici 1. Da bi se spriječilo naglo taloženje aluminijskog hidroksida dodavanjem otopine magnezijske soli, aluminijski alkoksid prethodno je vezan u kompleks s

Tablica 1. Pregled prekursora za sol-gel sintezu (* sol bistren dokapavanjem HNO_3)

Uzorak	Si-prekursor	Al-prekursor	Mg-prekursor
A	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
B	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
C	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
D	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	$\text{Al}[\text{O}(\text{CH}_3)\text{CHC}_2\text{H}_5]_3$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
E F*	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	$\text{Al}[\text{O}(\text{CH}_3)\text{CHC}_2\text{H}_5]_3$	$\text{Mg}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



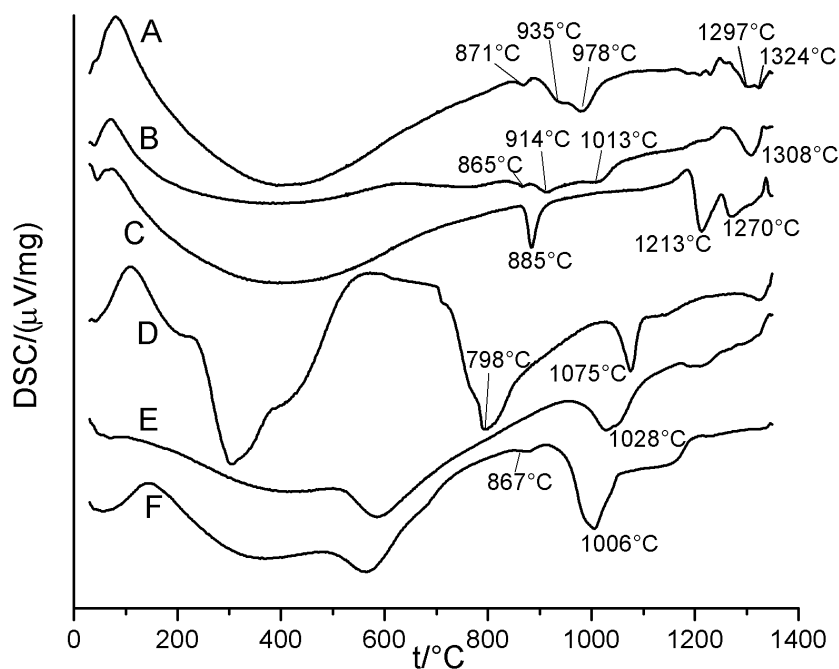
Slika 1. Shema priprave kordijeritnih prašaka iz navedenih prekursora (MgX_2 , AlX_3 – odgovarajuće soli)

etilacetoacetatom. Prilikom dokapavanja otopine $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ u smjesu alkoksida došlo je do zamućenja otopine, vjerojatno zbog promjene pH sredine. Zamućeni uzorak podijeljen je na dva dijela (E i F), od kojih je jedan bistren s HNO_3 (F). Prema vrsti aluminijskog prekursora pripravljeni gelovi mogu se podijeliti u tri tipa: iz otopina anorganskih soli (A i B), iz disperzije oksida (C) i iz alkoksida (D-F). Pripravljeni gelovi zatim su sušeni na 105°C i kalcinirani na 200°C (D), 400°C (E, F) ili 600°C (A-C) 2h radi uklanjanja zaostalih nitrata, klorida i organskih komponenti, pri čemu je odabrana temperatura na kojoj još ne dolazi do kristalizacije. Kristalizacijsko ponašanje kordijeritnih prašaka sušenih na 105°C kao i prethodno kalciniranih prašaka istraživano je simultanom diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) i termogravimetrijskom analizom (TGA), instrumentom Netzsch (STA 409) u atmosferi zraka i stalnu brzinu zagrijavanja od 10 K/min . Izotermna termička obrada pripremljenih pre-kordijeritnih prašaka provedena je u laboratorijskoj električnoj peći u atmosferi zraka, u temperaturnom području $800\text{--}1350^\circ\text{C}$ s brzinom zagrijavanja od 10 K/min i zadržkom od 2h na maksimalnim temperaturama. Određivanje kristalnih faza u izotermno obrađenim uzorcima provedeno je rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD) uređajem PHILIPS PW 1010 s okomitim goniometrom i proporcionalnim brojačem, uz primjenu $\text{CuK}\alpha$ zračenja i grafitnog monokromatora. Identifikacija kristalnih faza provedena je uspoređivanjem vrijednosti međuplošnih razmaka d_{hkl} s podacima iz JCPDS datoteke.

3. REZULTATI I RASPRAVA

Homogenost gelova, a time i njihovo kristalizacijsko ponašanje tijekom termičke obrade, ovisno je o vrsti upotrebljenih prekursora. Kordijerit se javlja u tri polimorfne modifikacije: kao metastabilni μ -kordijerit strukturno analogan β -kvarcu, te stabilni β - i

α -kordijerit [6]. Uređeni ortorombski niskotemperaturni β -kordijerit stabilan je ispod 1450°C, a neuređeni heksagonalni visokotemperaturni α -kordijerit (indijalit) stabilan je između 1450°C i 1460°C, kada se počinje taliti. Osim stehiometrijskih, mogu se pojaviti i nestehiometrijski sastavi kordijerita [7], bogatiji na MgO i SiO₂, što stabilizira β -oblik. μ -kordijeritna faza javlja se u širokom području čvrstih otopina sastava MgO·Al₂O₃·XSiO₂ (X = 2-10), i uobičajena je pri kristalizaciji kordijeritne keramike ispod 1000°C, dok na višim temperaturama prelazi u α -oblik. Kristalizacijsko ponašanje pripremljenih prašaka jasno se vidi iz DSC krivulja na slici 2.

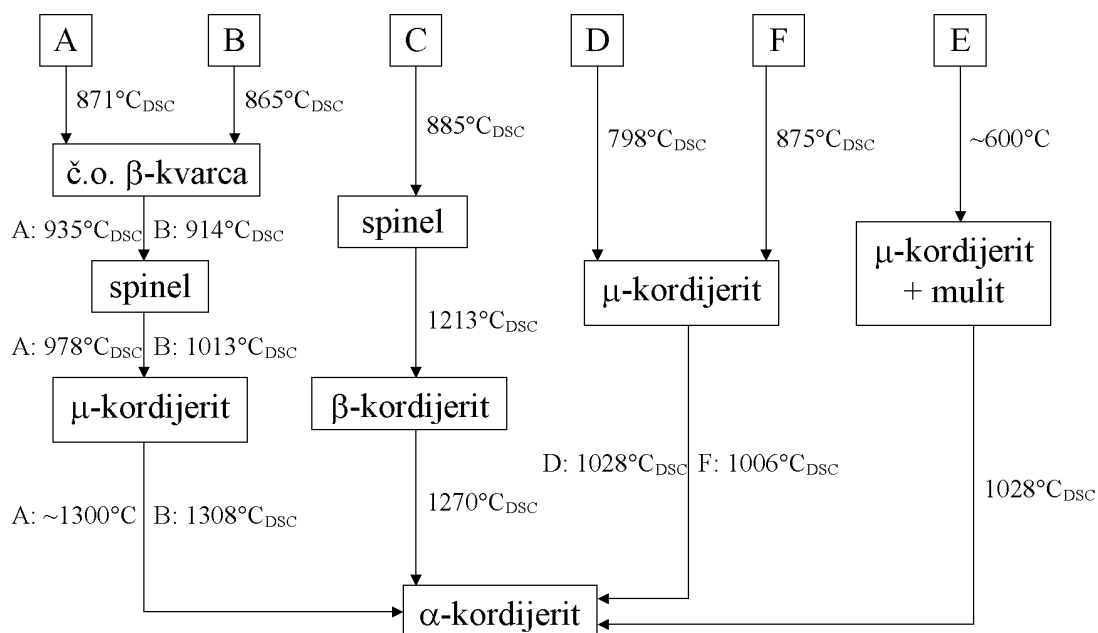


Slika 2. DSC krivulje uzoraka prethodno kalciniranih na 200°C (D), 400°C (E, F) ili 600°C (A-C)

Prvi egzotermni maksimum, koji se javlja kod svih uzoraka osim E u intervalu 795-885°C, u literaturi se dvojako tumači: jedni autori pripisuju ga kristalizaciji μ -kordijerita [8], a drugi kristalizaciji čvrste otopine β -kvarca koja se kasnije (~1000°C) transformira u μ -kordijerit [9]. Budući da su μ -kordijerit i čvrsta otopina β -kvarca strukturno vrlo slične, teško ih je rendgenski razlikovati, pa obje ove tvrdnje mogu biti točne. DSC krivulje uzoraka A i B upravo odgovaraju primjeru kojeg navode Pal i sur. [9], gdje od tri egzotermna maksimuma koji se javljaju u intervalu 865-1013°C prvi odgovara kristalizaciji čvrste otopine β -kvarca, drugi kristalizaciji spinela (MgAl₂O₄), a treći transformaciji čvrste otopine β -kvarca u μ -kordijerit. Nastali μ -kordijerit transformira se u α -kordijerit pri ~1300°C. Egzotermni maksimum koji karakterizira ovu reakciju sastoji se od dva slabije (A: 1297°C i 1324°C) ili jače (B: 1308°C) preklapljenih maksimuma, što navodi na pretpostavku da α -kordijerit nastaje ili u dva stupnja (preko međufaze) ili iz dva μ -kordijerita različite veličine čestica. Difrakcijske slike ovih uzoraka ne otkrivaju da se radi o dvije različite faze.

Kod uzorka C, čiji je aluminijski prekursor γ -Al₂O₃ prašak nanometarske veličine čestica (~20 nm), egzotermni maksimum na 885°C odgovara kristalizaciji spinela, koji na višoj temperaturi reagira s preostalom amorfnom fazom i kod 1213°C prelazi u

Slika 3. daje usporedbu difraktograma svih šest uzoraka prethodno žarenih 2 sata na 950°C, dok je tok kristalizacije shematski prikazan na slici 4.



Slika 4. Shematski prikaz toka kristalizacije α -kordijerita za svih 6 uzoraka

4. ZAKLJUČAK

Ovisno o tipu prekursora razlikuju se tri puta kristalizacije. Uzorci pripremljeni iz otopina aluminijskih soli (A i B) kristaliziraju u α -kordijerit preko čvrste otopine β -kvarca, spinela i μ -kordijerita. Uzorak pripremljen iz γ - Al_2O_3 praška (C), i stoga najmanjeg stupnja homogenosti, prvo prelazi u spinel, a pri višim temperaturama u β - i zatim u α -kordijerit. Uzorci pripremljeni iz aluminijskog alkoksida (D-F) zbog svoje velike homogenosti prelaze u α -kordijerit iz μ -kordijerita već na relativno niskim temperaturama ($\sim 1000^\circ\text{C}$). Dobiveni rezultati pokazuju da se uporabom različitih prekursora može utjecati na strukturu gelova, odnosno na njihovo kristalizacijsko ponašanje.

5. LITERATURA

1. Chen, Y. F., Vilminot, S.: J. Sol-Gel Sci. Tech., **5** (1995) 41-47
2. Yasumori, A., Yamane, M., Kawaguchi, T.: Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics, Hrsg.: Mackenzie, J. D., Ulrich, D. R., John Wiley & Sons, New York, 1988, 355
3. Oh, J. R., Imai, H., Hirashima, H.: J. Ceram. Soc. Japan, **105** [1] (1997) 43-47
4. Saha, S. K., Pramanik, P.: J. Mater. Sci., **30** (1995) 2855-2858
5. Einarsrud, M.-A., Pedersen, S., Larsen, E., Grande, T.: J. European Ceram. Soc., **19** (1999) 389-397
6. El Chahal, L., Werckmann, J., Pourroy, G., Esnouf, C.: J. Crystal Growth, **156** (1995) 99-107
7. Ebadzadeh, T., Lee, W.E.: J. European Ceram. Soc., **18** (1998) 837-848
8. Chen, Y. F., Rabu, P., Pourroy, G., Vilminot, S.: European Journal of Solid State Inorganic Chemistry, **32** (1995) 1065-1076
9. Pal, D., Chakraborty, A. K., Sen, S., Sen, S. K.: J. Mater. Sci., **31** (1996) 3995-4005