



UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET
KATEDRA ZA INŽENJERSTVO MATERIJALA

**NISKOTEMPERATURNNO PROCESIRANJE SOL-GEL
MULITA**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentor :

Dr LJILJANA RADONJIĆ

Kandidat:

Mr BORISLAV SIMENDIĆ

NOVI SAD, 2003.

UNIVERZITET U NOVOM SADU
TEHNOLOŠKI FAKULTET

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije:

TD

Monografska publikacija

Tip zapisa:

TZ

Tekstualni štampani materijal

Vrsta rada:

VR

Doktorska disertacija

Autor:

AU

Mr. Borislav Simendić dipl.ing.

Mentor/ ko-mentor:

MN

Dr. Ljiljana Radonić, redovan profesor

Naslov rada:

NR

Niskotemperaturno procesiranje sol-gel mulita

Jezik publikacije:

JP

Srpski (latinica)

Jezik izvoda:

JI

Srpski/engleski

Zemlja publikacije:

ZP

Jugoslavija

Uže geografsko područje:

UGP

Vojvodina

Godina:
GO 2003

Izdavač:
IZ Autorski print

Mesto i adresa:
MS 21 000 Novi Sad, Jugoslavija, Bulevar Cara Lazara 1

Fizički opis rada:
FO (broj poglavlja/ strana/ lit.citata/tabela/slika)
(4 / 131 / 150 / 16 / 54)

Naučna oblast:
OB Neorganske tehnologije i materijali

Naučna disciplina:
DI Novi materijali

Predmetna odrednica/ključne reči:
PO mulit, sol-gel procesiranje, dopiranje sa fluornim jonom, seeding

UDK 66.017:666.5/.7

Čuva se:
ČU U biblioteci Tehnološkog fakulteta u Novo Sadu
21 000 Novi Sad, YU, Bulevar Cara Lazara 1

Važna napomena:
VN Nema

Izvod:
IZ

Mehanizam nastanka mulita zavisi od načina doziranja polaznih oblika reaktanata kao što su alumina i silika. Dobijanje mulita sol-gel postupkom je u velikoj meri poboljšano u odnosu na klasično procesiranje zbog mogućnosti homogenog mešanja Al_2O_3 i SiO_2 komponenti i kontrole dodataka. Sol-gel metod omogućuje pripremu vrlo homogenih i reaktivnih gelova koji mogu da sinteruju na nižim temperaturama pri čemu se može postići vrlo fina mikrostruktura. U ovom radu koji se odnosio na procesiranje mulita sol-gel postupkom, hipoteza je bila da se na samom početku procesiranja aluminijumovi joni iz alkoholnog rastvora Al-soli uključuju u polimernu gel strukturu koju formira silika. Svrha ovog rada, je proučavanje uticaja procesnih promenljivih, dodatka fluornog jona i "seedinga" na temperaturu nastanka sol-gel mulita pri čemu se očekuje što je moguće niža temperatura nastanka mulita (niža od $980^{\circ}C$). Polimerni sol je dobijen u prvom slučaju mešanjem TEOS-a i aluminijum nitrata nanohidrata koji je prethodno rastvoren u etil alkoholu. U drugom slučaju, u polimerni sol je dodavan fluorni jon u koncentraciji 2 do 5 % mas. u odnosu na očekivani prinos mulita i u trećem slučaju je dodavana različita količina mulitnih klica (2-4 %

mas.). Eksperimentalno je potvrđeno da procesne promenljive; pH, temperatura geliranja i R odnos imaju, veliki uticaj na brzinu geliranja i na nastanak mulita. U slučaju dodavanja fluornog jona, potvrđena je hipoteza da fluorni jona na različite načine utiče na mehanizam nastanka mulita, pri čemu u prvom slučaju prisustvo fluornog jona obezbeđuje mesta u oblastima razdvajanja granica faza nakon geliranja koja utiču na proces nukleacije. Ova mesta slično procesu kristalizacije stakla, omogućuju lakšu nukleaciju mulita prilikom njegove transformacije iz gela. Mesta na granici razdvajanja faza postaju mesta na kojima se uspostavlja proces heterogene nukleacije što je jedan od mogućih načina za snižavanje temperature nastanka mulita. Pored ovoga, dodavanje fluornog jona je doprinelo promeni mulitnih gel struktura, pri čemu je promena brzine hidrolize silike imala za posledicu promenu sadržaja vezane vode u toku geliranja što se takođe značajno odražavalo na temperaturu nastanka mulita. Eksperimentalni rezultati termički obrađenih gelova su pokazali, da dodavanje fluornog jona u polimerni mulitni sol stvara uslove za snižavanje temperature obrazovanja mulita sve do 890°C. U ovom radu je takođe pokazano da mulitne čestice, kao nukleanti pri "seeding" procesiranju, doprinose nastanku mulitnog gela koji nakon termičke obrade na 1000°C pokazuje veoma finu mikrostrukturu.

Datum prihvatanja teme od strane NN Veća:

DP

Datum odbrane:

12. 9. 2003

DO

Članovi komisije:

KO

Predsednik: Dr Ljiljana Radonjić, redovni profesor

Član : Dr Jonjaua Ranogajec, redovni profesor

Član : Dr Ferenc Gaal, redovni profesor

**UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF TECHNOLOGY**

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type:

DT

Monographic publication

Type of record:

TR

Textual material, printed

Content code:

CC

Ph.dissertation

Author:

AU

Mr. Borislav Simendić dipl.ing.

Menthor/co-menthor:

MN

Dr. Ljiljana Radonjić, prof.

Title:

TI

Low Temperature Processing of the Sol-Gel Mullite

Language of text:

LT

Serbian

Language of abstract:

LA

Serbian/English

Country of publication:

CP

Yugoslavia

Locality of publication:

LP

Vojvodina

Publication year:**PY** 2003**Publisher:****PB** autor reprint**Publ.place****PL** 21000 Novi Sad, YU, Bulevar Cara Lazara 1**Physical description:****PD** (number of chapt./pages/refer./tables/pictures)
(4 / 131 / 150 / 16 / 54)**Scientific field:****SF** Inorganic Technology and Materials**Scientific discipline:****SD** Advanced Materials**Subject/key words:****SX** Mullite, Sol-Gel Processing, Addition, Fluorine ion, Seeding**Holding data:****HD** Library of Faculty of Technology Novi Sad,
21000 Novi Sad, YU, Bulevar Cara Lazara 1**Note:****NO** No**Abstract:****AB**

The mechanism of mullite formation depends upon the method of combining the alumina and silica containing reactants. Mullite can be obtained through the sol-gel process and can be greatly improved by the control of some reaction conditions particularly by homogeneous mixing of Al_2O_3 and SiO_2 , and controlling of the additions. Sol-gel method allow preparation of very homogenous and reactive gels which can be sintering at low temperature and consequently submicronic microstructure can be reached. In this study of the mullite formation by sol-gel method, the hypothesis was that aluminium ions from alcoholic solution of its salts incorporate to polymeric silica gel structure. The aim of this work was the investigation of the effect processing variables, fluorine addition and "seeding" on the temperature of sol-gel mullite formation and to obtain as lower temperature of mullite formation as possible (smaller than 980°C). Polymeric sols, were prepared by the mixing of TEOS and aluminum nitrate nanohydrate dissolved in absolute ethyl alcohol and by adding fluorine ions in the second case from 2 wt.% to 5 wt.% and by different content of mullite seeded (2- 4 wt. %). Experimentally is determined that the processing variables as pH, gelling temperature and R ratio have high influence on the gelling rate and mullite formation. The hypothesis in the case of fluorine addition was that addition of fluorine ions could have different effects on the mechanism of mullite formation: the first it makes the sites at

boundary of phase separation regions after gelling which influence at the process of the nucleation. These sites will act as a place for easy mullite nucleation, similar to process of the glass crystallization. The boundaries of the phase separation are the sites for heterogeneous nucleation which is one of the condition for lowering the temperature of mullite formation. Besides, fluorine addition could change the mullite gel structure (by changing the rate of hydrolyses of silica and it could change the content of bonded water during gelling), which should be very important for the temperature of mullite formation, too. The experimental results of heat treated gels showed that the addition of fluorine ion does decrease the temperature of mullite formation (in respect to classical sol-gel mullite processing) up to 890°C. As a nucleant in this study the mullite powder by "seeding" process contribute to mullite gel formation that after heat treatment up to 1000°C showed very fine microstructure.

**Accepted by the Scientific Board on
ASB**

**Defended on:
DE**

**Thesis defended board:
DB**

President: Dr Ljiljana Radonjić, permanent professor

Member: Dr Jonjaua Ranogajec, permanent professor

Member: Dr Ferenc Gaal, permanent professor

SADRŽAJ

UVOD	1
1. TEORIJSKI DEO	4
1.1. MULIT	4
1.2. RAVNOTEŽNI DIJAGRAM STANJA U SISTEMU $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	6
1.3. KRISTALNA STRUKTURA MULITA	10
1.3.1. Kristalna struktura Burnhamovog modela mulita	10
1.3.2. Poređenje kristalne strukture silimanita i mulita	12
1.3.3. Modulisana struktura mulita	13
1.3.4. Struktura S-mulita	17
1.4. PROCESIRANJE MULITA	21
1.4.1. Pregled različitih puteva procesiranja mulita	21
1.4.2. Klasično procesiranje-sinter mulit	23
1.4.3. Sol-gel procesiranje mulita	30
1.4.3.1. Hidroliza i polimerizacija tetraetil ortosilikata	36
1.4.3.2. Starenje gela	39
1.4.3.3. Sušenje gela	44
1.4.3.4. Fazne promene pri zagrevanju alumosilikatnog gela	48
1.4.3.5. Uticaj "seedinga" na fazne transformacije mulitnog gela	50
1.4.3.6. Mehanizam obrazovanja mulita u toku sol-gel procesiranja	54
1.5. OSOBINE MULITA	59
1.5.1. Mehaničke osobine mulita	59
1.5.1.1. Visokotemperaturna jačina	59
1.5.1.2. Mikrotvrdoća	60
1.5.1.3. Puzanje	61

1.5.2. Električne osobine	62
1.5.3. Optičke osobine	63
1.6. METODE KARAKTERIZACIJE	65
1.6.1. Termičke analize	65
1.6.2. Infracrvena spektroskopija (IR)	66
1.6.3. Rendgenostruktorna analiza (XRD)	67
1.6.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	68
2. EKSPERIMENTALNI DEO	69
2.0. UVOD	69
2.1. IZVOĐENJE EKSPERIMENTA	70
2.1.1. Priprema sola i geliranje	70
2.1.1.1. Priprema sola iz dva alkoksida	70
2.1.1.2. Priprema mulitnog sola iz Si-alkoksida i Al-soli (Aluminijum nitrata nanohidrata)	72
2.1.1.2.1. Priprema mulinog sola pri različitim procesnim uslovima	73
2.1.1.2.2. Priprema mulitnog sola pri različitim uslovima mešanja polaznih reaktanata	74
2.1.1.2.3. Priprema mulitnog sola u prisistvu primesa	75
2.1.1.2.4. Priprema mulitnog sola u prisustvu mulitnih klica (“seding”)	76
2.1.2 Termička obrada	77
2.1.2.1. Sušenje i kalcinacija	78
2.1.2.2. Zagrevanje do temperature nastanka mulita	78
2.2. PRIMENJENE METODE KARAKTERIZACIJE	79
2.3. REZULTATI	80
2.3.1. Uticaj procesnih promenljivih na dobijanje mulita	80
2.3.1.1. Uticaj procesnih promenljivih na nastanak mulitnog gela	80
2.3.1.2. Uticaj procesnih promenljivih na transformaciju gela u mulit	86
2.3.2. Uticaj primesa na nastanak mulita	96
2.3.2.1. Rezultati uticaja fluornog jona na nastanak mulitnog gela	96

2.3.2.2. <i>Rezultati uticaja fluornog jona na transformaciju mulitnog gela u mulit</i>	97
2.3.3. Rezultati uticaja "seeding"-a na nastanak mulita	103
2.3.3.1. <i>Rezultati uticaja "seeding"-a na nastanak mulitnog gela</i>	103
2.3.3.2. <i>Rezultati uticaja "seeding"-a na transformaciju mulitnog gela u mulit</i>	104
2.4. DISKUSIJA REZULTATA	109
2.4.1. Uticaj procesnih promenjivih na nastanak mulita	109
2.4.2. Uticaj primesa na nastanak mulita	118
2.4.3. Uticaj "seeding"-a na nastanak mulita	121
2.5. ZAKLJUČCI	123

LITERATURA

BIOGRAFSKI PODACI

Ova doktorska disertacija je rađena na Katedri za Neorganske materijale i tehnologije. Znatan deo eksperimenata i deo karakterizacije rezultata koji se odnosio na termička ispitivanja je urađen u Laboratoriji Elektroporcelana iz Novog Sad. Karakterizacija ostalih rezultata je urađena na Prirodno – matematičkom fakultetu i to u Laboratoriji za fiziku čvrstog stanja i Laboratoriji za elektronsku mikroskopiju.

Najiskrenije zahvaljujem mojem mentoru, prof. Dr. Ljiljani Radonjić koja mi je svojim savetima i sugestijama izuzetno doprinela u definisanju problema i razradi i sagledavanju značaja dobijenih rezultata. Ovom prilikom posebno izražavam zahvalnost na njenom trudu i upornosti da u pokušaju da pored već mog formiranog pristupa rešavanju inženjerskih problema, pomogne u formiranju mene kao istraživača.

Zahvalnost dugujem i prof. Ferencu Gaalu i prof. Joneaui Ranogajec koji su mi korisnim sugestijama pomogli u toku izrade konačne verzija ovog rada.

Iskreno zahvaljujem mojim saradnicima u Laboratoriji Elektroporcalana Mirjani Petrović i Veri Vujović koji su mi pomagali pri izvođenju eksperimenta.

Na kraju posebnu zahvalnost dugujem mojoj porodici koja me je uporno podržavala da ovu disertaciju privedem kraju.

UVOD

Mulit predstavlja jednu od najintenzivnije proučavanih faza u ravnotežnom dijagramu stanja SiO_2 - Al_2O_3 . Po hemijskom sastavu, najčešće se prikazuje formulom $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Klasičnim procesiranjem mulita nastaje reakcijama u čvrstom stanju između Al_2O_3 i SiO_2 na visokim temperaturama, pri čemu reakcije nastanka mulita kontroliše difuzija. Pored klasičnog procesiranja, u novije vreme se primenjuju i druge savremene metode procesiranja mulita kao što su: kooprecipitacija, CVD (depozicija iz parne faze), sprej piroliza, hidrotermalno procesiranje i sol-gel metoda. Od pomenutih načina procesiranja, sol-gel metoda, zbog mnogih prednosti koje on nudi kao, što su: niska temperatura procesiranja, visoka čistoća polaznih reaktanata, mogućnost mešanja na molekularnoj skali i mnogobrojne ostale pogodnosti, čini ga jednim od najatraktivnijih savremenih metoda za procesiranje mulita, ali i ostalih keramičkih materijala [1].

Predmet ovog rada je proučavanje sol-gel procesiranje mulita. Sol-gel procesiranje predstavlja metod dobijanja ne samo keramike već i stakala i staklo-keramike, od gelova koji se dobija na sobnoj ili povišenoj temperaturi, od rastvora polaznih reaktanata izmešanih u odgovarajućim stehiometrijskim odnosima. Zbog mogućnosti oblikovanja gela, uz podešavanje odnosa procesnih parametara, mogu se dobiti različite vrste krajnjih proizvoda kao što su filmovi, prevlake, monoliti i prahovi. Veću komercijalnu primenu ove metode i danas ograničavaju određeni parametri, čiji uticaj na pojedine faze procesiranja još nije dovoljno razjašnjen, što se posebno odnosi na dobijanje monolita, a što čini sol-gel metodu posebno atraktivnu za proučavanje. Sušenjem i termičkom obradom gelova na temperaturama mnogo nižim nego kod klasičnog procesiranja, dobijeni se materijali istih osobina ili čak i poboljšanih osobina u odnosu na klasično procesiranje. Sol-gel postupak je omogućio mešanje polaznih reaktanata na molekularnom nivou, pri čemu u toku termičke obrade, na relativno niskim temperaturama, nastaju čiste faze. Za dobijanje mulita putem sol-gel postupka danas se primenjuju koloidna i polimerna tehnika. U zavisnosti od načina vođenja hidrolize, može se dobiti gel u obliku monolita, praha, filma ili vlakna. Takozvanom "sporum hidrolizom" u rastvoru etanola pri kiselim uslovima, dobija se



monolit, dok pri baznim uslovima, u istom rastvaraču od istih polaznih komponenti, dobija se prah. Zajednička karakteristika za obe tehnike je da se na mikrostrukturu obrazovanih gela može uticati preko procesnih promenljivih. Mada je mikrostruktura gela i formiranog mulita intenzivno proučavana, do danas se još pouzdano ne zna koja polazna mikrostruktura gela omogućuje optimalnu niskotemperaturnu transformaciju u mulit. Putevi za razjašnjavanje pomenutih uticaja, pored ostalog, su vezani i za pitanje nastanka gela i transformacije gela u mulitnu fazu, što je bio centralni interes ove teze.

Razmatranjem mulitnih kristalnih struktura, uočeno je da nije moguće jednoznačno predstaviti kristalnu strukturu mulita. Pored kristallografski orijentisanih konstituenata (tetraedarski koordiniranih Si i Al katjona sa kiseonikom i oktaedarski koordiniranih Al katjona takođe sa kiseonikom kao i formiranih Al-O-Si veza), mulitnu strukturu redovno prate i vakanse, koje se javljaju na ivicama jedinične ćelije. Široka raznovrsnost rasporeda vakansa u jediničnoj ćeliji mulita, prouzrokovala je obrazovanje velike familije različitih mulitnih struktura, koje se mogu obrazovati u toku procesiranja mulita, pri čemu temperatura nastanka mulita može varirati u zavisnosti od početnih uslova procesiranja[2]. Sa jedne strane, činjenica da su kristalne strukture mulita veoma slične, a sa druge strane posojanje malo broja podataka za identifikaciju kristalnih struktura, su značajno smanjili mogućnosti da se identifikuju ove varijacije u strukturama mulita.

Cilj ovog rada je definisanje eksperimentalnih uslova za snižavanje temperature nastanka sol-gel mulita, kao jednofaznog sistema, ispod 980°C . U cilju pronalaženja uslova za niskotemperaturno sol-gel procesiranje mulita, naučna hipoteza je bila da struktura mulitnog gela utiče na temperaturu nastanka mulita, a da se struktura gela može modelirati preko izbora procesnih promenljivih.

U ovom radu je promenom različitih uslova sol-gel procesiranja, menjana polazna struktura mulitnog gela, a sve u cilju postizanja uslova za niskotemperaturno procesiranje mulita. Pokazano je da slabo razgranate i lančaste strukture, koje se obrazuju u toku polimerizacije silike, su jedan od polaznih uslova za niskotemperaturno procesiranje mulita. Najniža temperatura u toku proučavanja uticaja procesnih promenljivih na temperaturu nastanka mulita bila je 970°C . U cilju daljnog snižavanja temperature nastanka mulita, u proučavanje su uključeni uticaji primesa i prisustva mulitnih klica tzv. "seedinga" na temperaturu nastanka mulita. Dopiranje fluornog jona u silika sol i alumosilikatni sol, poznato je od ranije[3,4,5]. Fluorni jon se prilikom dopiranja uglavnom koristio za ubrzavanje reakcija polimerizacije silika sola. Ismail i drugi [3] su koristili fluorni jon za pripremu alumosilikatnog koloidnog gela. Pokazao je da uvođenje fluornog jona smanjuje specifičnu

površinu gela, što tumači zamenom hidroksilnih jona i kiseonikovih atoma fluornim jonom u strukturi formiranog koloidnog gela. I pored promene strukture gela, temperatura nastanka mulita nije smanjena. Kod procesiranja polimernog alumosilikatnog gela, dopiranje fluornog jona nije šire razmatrano, izuzev zaključaka Okade i drugih [6], da prisustvo fluora omogućava nastajanje mulita na nižoj temperaturi (do 900°C), bez potpunog objašnjenja procesiranja i mehanizma nastanka mulita. Uzimajući u obzir gore navedene činjenice i prema ostalim raspoloživim literaturnim saznanjima, upravo ovaj rad je jedan od prvih primera dopiranja fluornog jona u mulitni sol, dobijen pri uslovima polimernog procesiranja, sa ciljem snižavanja temperature nastanka mulita. U slučaju dopiranja fluornog jona, kao primese, u polimerni mulitni sol, pokazan je njegov značajan uticaj na temperaturu obrazovanja mulita, pri čemu je u uslovima polimernog procesiranja uz dodatak fluornog jona, temperatura nastanka mulita snižena na 890°C.

1. TEORIJSKI DEO

1.1. MULIT

Faze u sistemima SiO_2 - Al_2O_3 i SiO_2 - Al_2O_3 - H_2O uvek su imale i sada imaju značajnu ulogu u razvoju tradicionalne i nove keramike. Od alumosilikata koji ne sadrže vodu kao posebnu fazu, silimanit, kjanit i anadaluzit su forme, koje su stabilne samo pri visokim pritiscima, a mulit je jedina stabilna faza iz pomenute grupacije, koja se pojavljuje pri atmosferskim uslovima.

Mada je mulit jedna od najčešće prisutnih faza u industrijskoj keramici, kao faza značajna za razvoj keramike, mulit se prvi put pojavljuje u pionirskim radovima Bowena i Griega 1924 g [7]. Na ovu relativno kasnu pojavu mulita u naučnim radovima su uticale okolnosti, da se mulit kao mineral u prirodi vrlo retko pojavljuje i činjenica da je kao produkt reakcija termičke obrade alumosilikata na temperaturama višim od 1000°C , pogrešno tumačen kao silimanit. Silimanit i njegove dve polimorfne modifikacije, kianit i andaluzit, imaju ortorombičnu kristalnu strukturu vrlo sličnu strukturi mulita, ali pri atmosferskim uslovima i povišenoj temperaturi, silimanit uvek prelazi u mulit.

Naziv mulit, proučavani materijal je dobio prema prirodnom materijalu, pronadjenom na škotskom ostrvu Mull [1]. Muilt se inače vrlo retko javlja kao izolovani materijal. Moguće ga je pronaći u metamorfoznim stenama sandinita, kao i na mestima kontakta alumine sa bazaltnim rastopom [8].

Mada se vrlo retko pojavljuje u prirodnim stenama, mulit predstavlja jednu od najvažnijih faza u proizvodnji konvencionalne keramike, prvenstveno kod proizvoda na bazi gline, tako da se može slobodno reći da je mulit u klasičnoj keramici faza "par excellence"[9]. Ova konstatacija se može potvrditi činjenicom, da mulit predstavlja glavnu konstitutivnu fazu kod porcelana, sanitarne keramike, posuđa i proizvoda fine keramike, kao što su keramičke pločice.

Korišćenje keramike, a pre svega građevinske keramike i keramičkog posuđa, imalo je značajan uticaj na kulturni i tehnički razvoj čovečanstava. Kinezi su proizvodili "beli porcelan" još 1000 do 1500 godina pre nove ere[7]. Prva informacija o proizvodnji porcelana datira iz vremena dinastije Tsang (620 god.). Ovaj porcelan je proizveden iz kaolina termičkom obradom na 1300°C . U Evropi prva uspešna proizvodnja porcelana datira od početka 18.-og veka (Saksonija). Proizvodi koji sadrže mulit, kao što su vatrostalni i tehnički proizvodi, počinju da se proizvode u poslednjih 150 godina[1].

Prema Aksayu i Dabbsu [10], tehnološki i naučni razvoj vezan za mulit, može da se podeli u tri vremenska perioda. U prvom periodu, od 1924 do 1950 g., masa naučnih aktivnosti je bila usmerena na proučavanje strukture mulita. Većina objavljenih radova dokumentovana je u monografiji koju su objavili Grofosik i Tamas[11]. U drugom periodu, koji počinje 1950 g, radovima Bauera i drugih [12,13], pojavljuje se sumnja na tezu o inkongruentnom topljenju mulita, koju su prikazali Bowen i Greig. Značajan doprinos u razvoju ravnotežnih dijagrama stanja, u ovom drugom periodu, su dali Davis i Pask [14]. Mada su ravnotežni dijagrami stanja i danas predmet istraživanja, u trećem periodu, koji počinje sredinom 1970-tih godina, pažnja u istraživanjima se pomera ka razvoju mulita kao novog materijala za strukturne, optičke i elektronske primene. Početak ovog perioda podudara se sa korišćenjem mulita kao monolitnog kristala u proučavanju puzanja na 1500°C, gde je pokazano da čak pri postignutom naponu od 876 MPa nije došlo do plastične deformacije [15].

U poslednje vreme, potreba za novim keramičkim materijalima i novim tehnologijama dolazi sve više do izražaja. Mogućnosti konvencionalnih metoda procesiranja keramike, pred novim zahtevima u pogledu karakteristika, su dobrim delom iscrpljene, što stvara ogroman prostor za razvoj novih materijala, koji ispunjavaju sve rigoroznije zahteve u odnosu na mehaničke, električne, optičke i termičke osobine. Ovim zahtevima mogu udovoljiti pre svega materijali homogenog sastava, kontrolisane veličine i raspodele veličina zrna, tj. mikrostrukture [10]. Dobijanje materijala ovakvih osobina klasičnim putem je gotovo nemoguće obezbediti, prvenstveno zbog nedovoljne homogenosti zrna i njihovih aglomerata. Međutim, nove metode, od kojih su najpoznatije: sol-gel, precipitacija, hidroliza, sprej piroliza i druge i čija je zajednička karakteristika dobijanje tzv. "hemijskog mulita" upravo rešavaju postavljene zahteve, kako po pitanju homogenosti sastava, tako i po pitanju raspodele i veličine čestica.

Pored velike važnosti za proizvodnju konvencionalne keramike, u poslednjih dvadesetak godina, mulit se koristi za procesiranje savremene strukturne i funkcionalne keramike[10]. Razlog ovome su izvanredne osobine mulita, kao što su: mali koeficijent toplotnog širenja, mala temperaturna provodljivost, odlična otpornost na puzanje i odlična visokotemperaturna čvrstoća i postojana hemijska otpornost. Značaj mulita u oblasti konvencionalne i savremene keramike, je poslednjih godina istaknut kroz veliki broj publikovanih radova. Da bi zadovoljili navedene zahteve, buduća istraživanja potrebno je usmeriti na relaciju procesiranje-struktura-osobine.

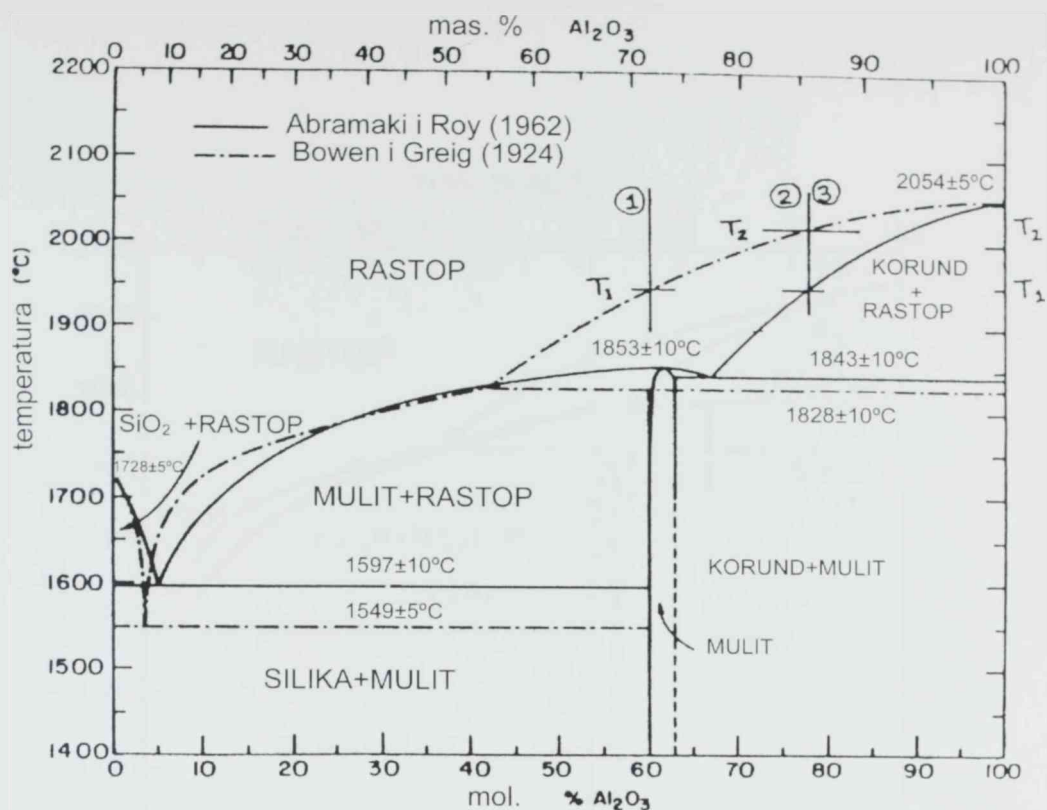
1.2. RAVNOTEŽNI DIJAGRAM STANJA U SISTEMU $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Jedan od osnovnih zahteva za razvoj materijala predstavlja poznavanje ravnotežnih dijagrama stanja. U slučaju mulita osnov proučavanja predstavlja ravnotežni dijagram stanja u sistemu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Mulit, predstavljen formulom $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ je jedina stabilna kristalna faza pri atmosferskim uslovima [16]. Pod određenim uslovima oblast mulitnog čvrstog rastvora može se proširiti do sastava $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. Mulitne forme sa većim sadržajem Al_2O_3 od $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, koje su dobijene brzim hlađenjem rastopa sa visokim sadržajem Al_2O_3 , na temperaturi višoj od temperature prelaska u tečni rastop, prilikom temperaturne zadržke na nižoj temperaturi, ne formiraju smešu na temperaturama koje su niže od temperature topljenja $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Saznanja o mulitu još do današnjih dana nisu potpuna, tako da je ostalo još otvoreno pitanje oblasti nemešljivosti faza koje se pojavljuju u toku stapanja mulita. Po Aksayu i Pasku [16], da bi se dobio odgovor na ovo pitanje, pažnju je potrebno usmeriti na ponašanje mulita u rastopu i oblast čvrste rastvorljivosti mulita.

Prilikom tumačenja rezultata, prikazanih u dijagramima stanja, moraju se uzeti u obzir i okolnosti koje su prethodile izradi dijagrama stanja, koje daju izvesnu dozu rezerve na prikazane rezultate [17], jer eksperimentalne tehnike koje su omogućile prikazivanje rezultata u dijagramima stanja su teške i zahtevaju mnogo vremena. Dijagrami uglavnom uključuju mnoge interpolacije i ekstrapolacije i uglavnom su prilagođeni potrebama i ciljevima, postavljenim od strane istraživača.

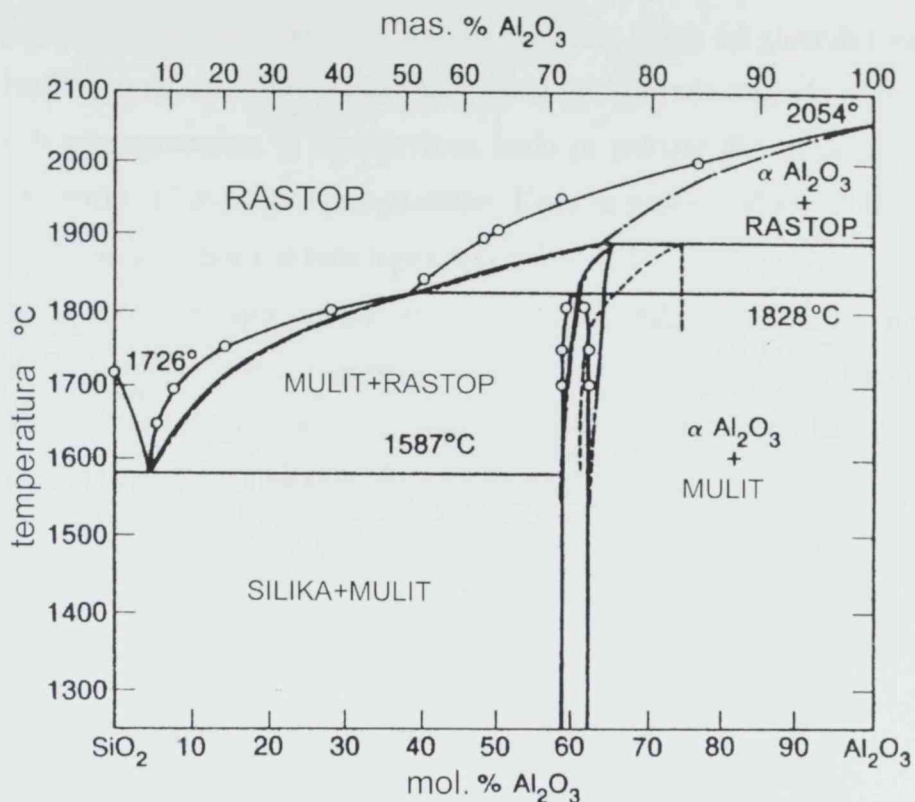
Ispitivanja fazne ravnoteže u dijagramu stanja $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, su bila predmet mnogobrojnih istraživanja počevši od 1909 g. kada su Shephard i drugi [18] objavili prvi ravnotežni dijagram stanja gde je prisutan mulit pa sve do današnjih dana. Na sl.1.1 je prikazan ravnotežni dijagram stanja gde su sumirani rezultati istraživanja fazne ravnoteže u sistemu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ od strane Bowena i Greiga [2]. Pokazano je, da je mulit jedina stabilna faza na sobnoj temperaturi i da se on inkongruentno topi na 1828°C , pri čemu nije određena oblast čvrstog rastvora. Na istoj slici, punom linijom, je prikazan dijagram stanja, kao rezultat istraživanja od strane Abramki i Roya [2,19]. Ovi autori su pokazali da se mulit kongruentno topi i odredili su oblast čvrstog rastvora u granicama $71.8 - 74.3\%$ mas. Al_2O_3 , koja se pri nestabilnim uslovima može proširiti do 77.3% mas.



Sl.1.1. Paralelno prikazani SiO_2 - Al_2O_3 ravnotežni fazni dijagrami stanja po Bowen i Greigu [2] i Aramki i Royu [19]

Kao primer korišćenja faznih dijagrama za razjašnjavanje fenomena, koji se javljaju na visokim temperaturama u keramičkim sistemima, sistem Al_2O_3 - SiO_2 pored mnogih osobina, ukazuje i na probleme i kontradikcije, što još nije rešeno (slika 1.1.). Razmatrani dijagram stanja pokazuje dve invarijantne tačke, prva je eutektička i javlja se na 1587°C kada se prvi put javlja mulit, zajedno sa rastopom i kristobalitom, pri čemu sadržaj SiO_2 iznosi 95 % mol.. Druga invarijantana tačka je peritektička i javlja se na 1828°C kada je pored mulita i tečne faze moguće prisustvo i alumine.

Na slici 1.2. su prikazani rezultati ispitivanja fazne ravnoteže u sistemu SiO_2 - Al_2O_3 koje su dobili Aksay i Pask[21], odnosno Prochazka i Klug[22]. Zajednička karakteristika ovih dijagrama je inkongruentno topljenje mulita, što je u saglasnosti sa izvornim radom Bowena i Greiga[2, 7]. Glavne razlike između ovih dijagrama se odnose na peritektičku temperaturu, sastav i sadržaj faza u oblasti čvrsto-tečno. Ove razlike su značajne pošto su oba proučavanja bazirana na pažljivo izvedenim eksperimentima. U slučaju ova dva dijagrama postoji dilema, koji od ova dva dijagrama predstavlja pravo stanje. Međutim, pod pretpostavkom da su eksperimenti korektno provedeni, razlike se mogu pojaviti i zbog različitog tumačenja rezultata.



Slika 1.2 Paralelno prikazani ravnotežni dijagrami stanja po Prochazki i Klugu [22] (isprekidane linije) i po Aksayu i Pasku [16](pune linije).

Aksay i Pask [16,21] su pretpostavili peritektički sastav pri 55 % mas. Al₂O₃ što potvrđuje da mulit ima inkongruentnu tačku topljenja. Nasuprot ovim tumačenjima, Prochazka i Klug [22] su pretpostavili kongruentno topljenje mulita i oblast čvrstog rastvora koja se proteže do sadržaja Al₂O₃ koji odgovara (2:1) mulitu. Isti autori su pri termičkoj obradi u oksidacionim uslovima homogenog alumosilikatnog praha dobijenog sol-gel procesiranjem iz AlO(OH) i tetraetil ortosilikata (TEOS), dobili rezultate koji su ukazali na inkongruentno topljenje mulita. Ovaj, njihov modifikovani fazni dijagram, ukazuje da se oblast čvrstog rastvora pomera ka većem sadržaju alumine pri temperaturama iznad 1600 °C pri čemu je granica temperatura od 1890 °C i sadržaj alumine 77.15 % mas. Peritektički sastav se kreće između 76.5 i 77 % mas. pokazujući inkongruentno topljenje.

Prethodno razmatranje ravnotežnih dijagrama stanja mulita je bilo predmet mnogobrojnih istraživanja. Jedni autori ukazuju na inkongruentno topljenje mulita, dok ne mali broj opet potvrđuje tezu o kongruentnom topljenju mulita. Danas se vrlo teško može

odlučiti za jedan od ova dva koncepta bez saznanja o prirodi eksperimenta i određenih analiza sa mogućnošću identifikacije stabilnih i metastabilnih karakteristika koje utiču na ove razlike.

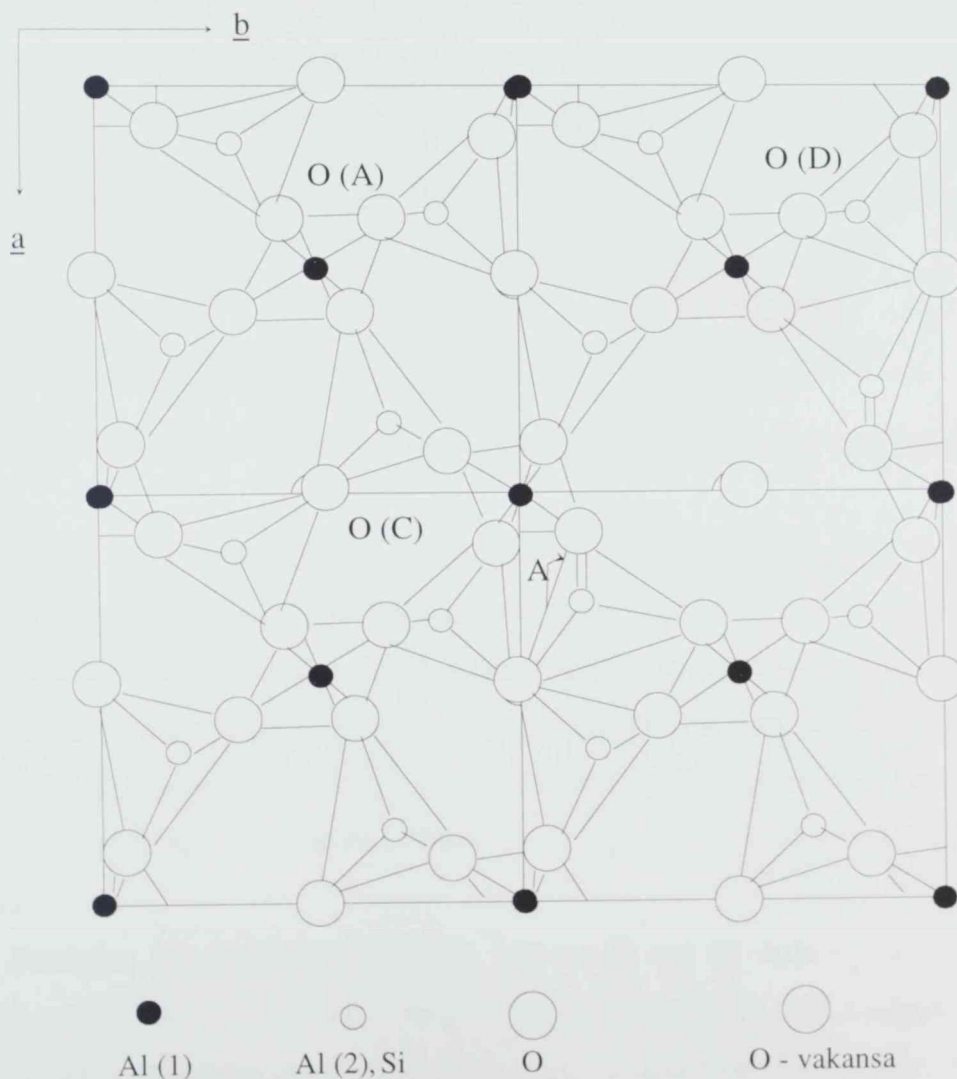
Iz prikazanih dijagrama stanja (slike 1.1 i 1.2.) kao jednu od glavnih karakteristika treba istaći različiti položaj Al_2O_3 – likvidusa. Ovaj položaj određuje da li se mulit topi kongruentno ili inkongruentno. U slučajevima, kada je položaj likvidusa Al_2O_3 niži od sadržaja Al_2O_3 , mulit se tada topi inkongruentno. Kada je položaj Al_2O_3 likvidusa viši od položaja likvidusa mulita, mulit se tada topi kongruentno [1].

Položaj Al_2O_3 likvidusa zavisi od prirode polaznih reaktanata i primenjenih eksperimentalnih metoda. Pošto su pitanju reakcije u čvrstoj fazi, pored karakteristika polaznih reaktanata, najuticajnije veličine koje određuju položaj Al_2O_3 likvidusa bile su, jačina veze, slobodna energija i atomska struktura prisutnih faza[1].

1.3.KRISTALNA STRUKTURA MULITA

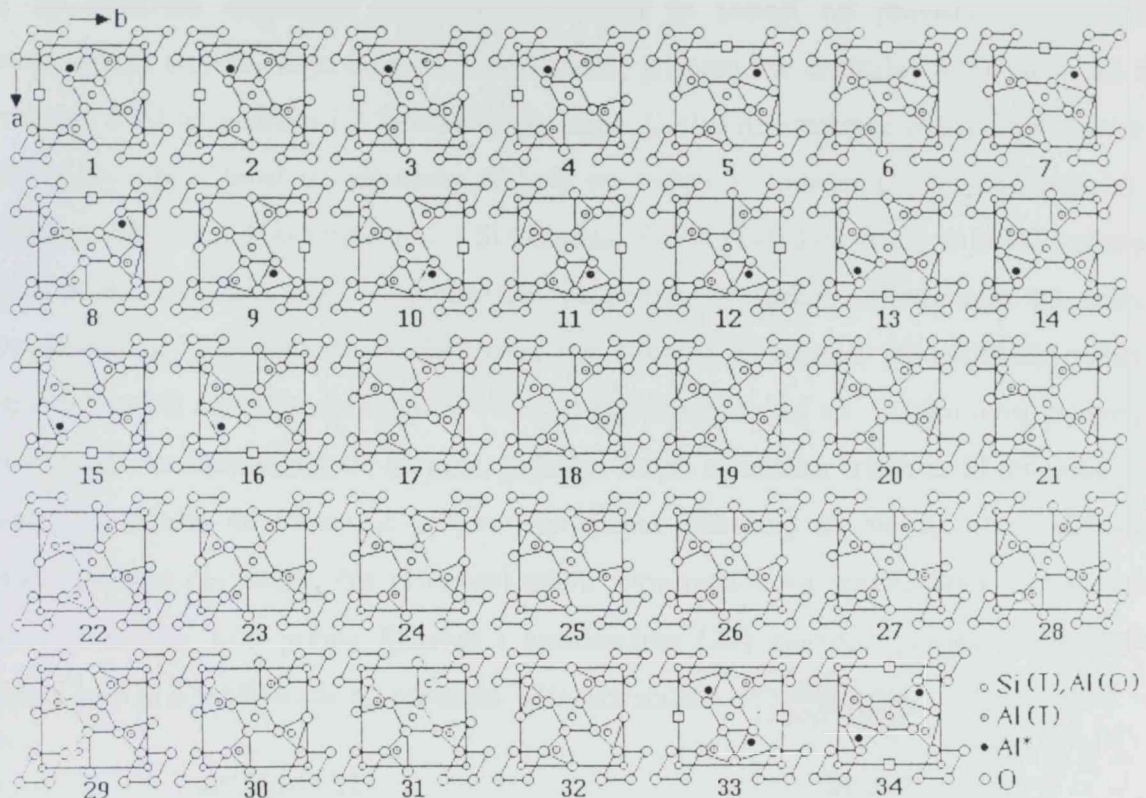
1.3.1.Struktura Burnhamovog modela mulita

Struktura mulita nije jednoznačno određena. Autori [23,24,25] u tumačenju strukture mulita najčešće polaze od Burnhamovog modela[26]. Prema navedenom modelu (slika 1.3.), jediničnu ćeliju mulita čine AlO_6 oktaedarski slojevi, koji su jednim delom smešteni u centru jedinične ćelije, a drugim delom na rogljevima iste ćelije. Sem navedenih oktaedarskih slojeva AlO_6 , jediničnu ćeliju mulita grade i AlO_4 i SiO_4 tetraedri i AlO_6 oktaedri, koji se u datoj strukturi međusobno povezuju. Dakle, kristalnu strukturu mulita čine, tetraedarski koordinirani Si i Al atomi i oktaedarski koordinirani Al atomi. Tetraedarski koordinirani Si i Al atomi međusobno se povezuju u rogljevima, dok Al atomi oktaedarski kordinirani međusobno se vezuju ivicama.



Slika.1.3. Idealna projekcija kristalne strukture mulita u pravcu c-ose

Mnogobrojna istraživanja mulita dobijenog klasičnim putem su pokazala da struktura mulita, bez obzira na način procesiranja se može predstaviti ortorombičnom jediničnom ćelijom, koja nije jednoznačno određena, već se može prikazati sa familijom struktura[27], u kojima osnov čini ortorombična jedinična ćelija, a konstituenti menjaju međusobne položaje (slika 1.4.).



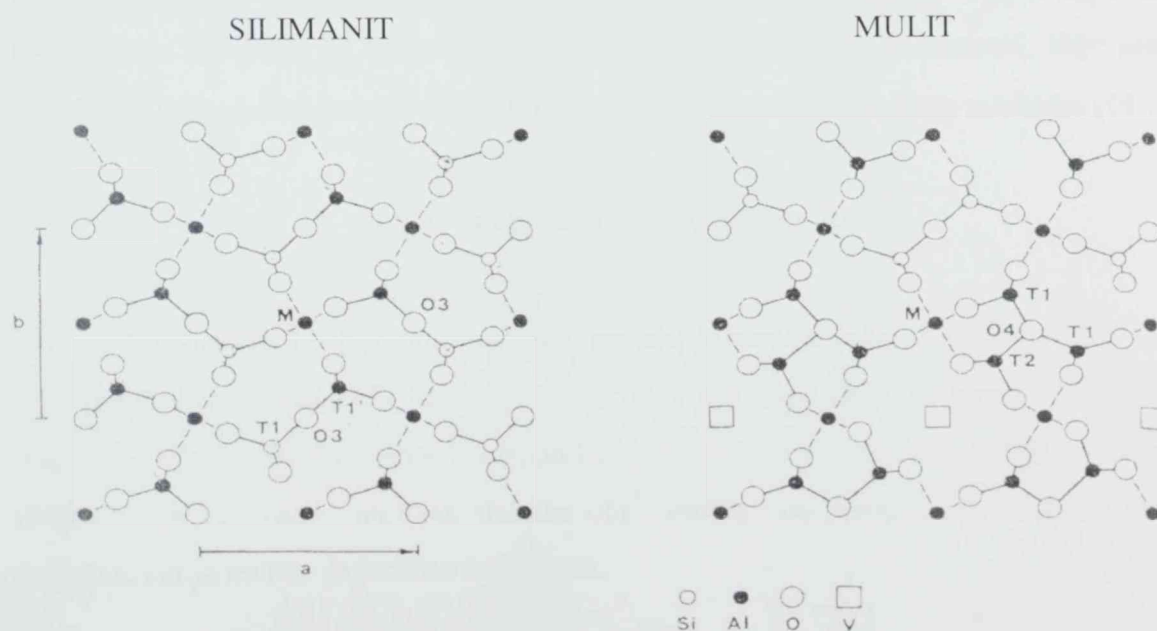
Slika 1.4. Prikaz mogućih struktura mulita projektovanih u pravcu c-ose [2]

Na slici 1.4 se uočava da su različite strukture mulita posledica različitog rasporeda konstituenata jediničnih ćelija, gde vakansa menjaju svoj položaj na ivici jedinične ćelije, a varijacije u unutrašnjosti jedinične ćelije su posledica različitog međusobnog rasporeda Si i Al tetraedara. U nekim slučajevima centralni Al oktaedar je povezan sa Al oktaedrima, koji se nalaze na rogljevima jedinične ćelije, sa samo Si tetraedrima, a u većini slučajeva veza između centralnog Al oktaedra i oktaedara na rogljevima se ostvaruje preko Si ili Al tetraedara.

Paralelno sa uređenjem vakansi, uočeno je da se njihova koncentracija x kontinualno menja od 0.17 do 0.60. Na primer za $x=0.25$ sastav mulita odgovara formuli $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (prostorna grupa Pbam) sa dimenzijama jedinične ćelije $a=7.540\text{Å}$, $b=7.680\text{Å}$, $c=2.885\text{Å}$. Za $x=0.57$ sastav je $3Al_2O_3 \cdot SiO_2$.

1.3.2. Poređenje kristalne strukture silimanita i mulita

Zauzimanje određenog položaja Al katjona u mulitnoj ortorombičnoj jediničnoj ćeliji, može se objasniti preko modela koji su predložili Saalfeld i Guse[25] proučavanjem rasta monokristala mulita. Prema navedenom modelu, za tumačenje strukture mulita, polazi se od strukture silimanita (slika 1.5a), koja se sastoji od pravilno raspoređenih tetraedarskih slojeva, koje čine Al i Si katjoni, pri čemu je centralni Al oktaedarski sloj vezan sa 2 Al tetraedrska i 2 Si tetraedrska sloja. U slučaju strukture mulita, prikazane na slici 1.5b., pravilnost u rasporedu Al i Si tetraedara je narušena, tako da centralni Al oktaedar, okružuju 3 Al tetraedra i 1 Si tetraedar, što je posledica pomeranja Al katjona u tetraedarski položaj, koji je prethodno zauzimao Si katjon. Pomeranje tetraedarski koordiniranog Al katjona izaziva stvaranje vakanse kiseonika, jer katjonsko mesto u tetraedru sadrži elektrostatički naboj +4, a Al katjon ima naboj +3. U toku ovog pomeranja tetraedarski koordiniranog Al katjona, pojedini atomi kiseonika izlaze iz Si tetraedara, pri čemu se stvara na svaka 2 katjona po jedna vakansa, a sve u cilju održavanja elektrostatičke ravnoteže. Na prikazani način formirana nova tetraedarska mesta, sadrže novi Al katjon, koji prema Sadangi i saradnicima [27] zauzima položaj kiseonikovog atoma, koji je u međuvremenu napustio SiO_4 tetraedar.



Slika 1.5. Šematski prikaz kristalne strukture silimanita i mulita. Atomski raspored oko kiseonikovih vakansi, koje su odvojene jedna od druge pri translaciji ćelije u smeru a-ose, je posebno prikazan kod mulitne strukture.

Prema navedenom modelu, kristalna struktura mulita se može prikazati kao modifikovana defektna struktura silimanita $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, u kojoj se mulit dobija delimičnom zamenom Si^{+4} jona sa Al^{+3} , koji se nalazi u tetraedarskoj koordinaciji i to u naizmenično poređanim Al i Si tetraedarskim slojevima, pri čemu se zbog održavanja principa elektroneutralnosti, na svaka dva izdvojena katjona Si^{+4} , oslobađa po jedna vakansa (\square), što se može predstaviti jednačinom:



Jedinična ćelija mulita je ortorombična, a prosečni sastav mulita varira od $3\text{Al}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ (3/1) do $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (6/1). Oktaedarski koordinirani Al katjoni (slika 1.3.), koji formiraju slojevite strukture, deljenjem zajedničkih ivica i centara ortorombične jedinične ćelije ne menjaju se prilikom ovih preuređivanja.

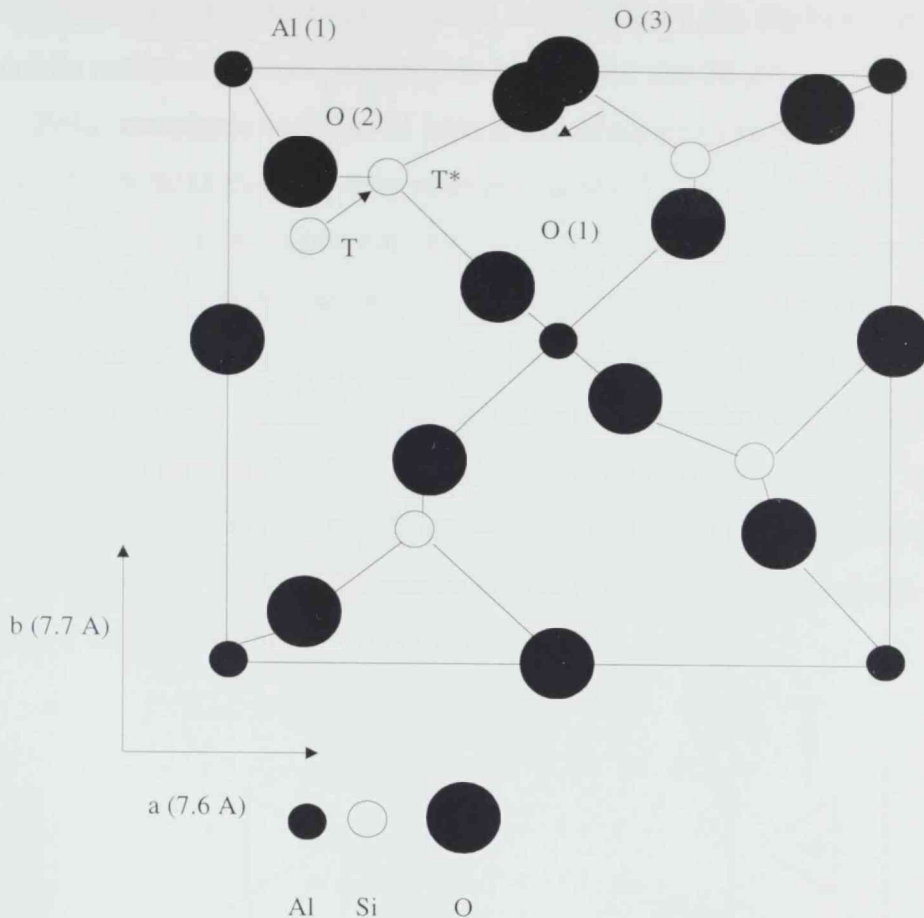
Osnovni sastav u ovoj defektnoj strukturi se izražava formulom:



gde x označava količinu nastalih vakansi, a **oct.** i **tetr.** označavaju oktaedarsku i tetraedarsku koordinaciju Al jona, pri čemu je u svim slučajevima, Si katjon tetraedarski koordiniran. Uređenje Al katjona silimanitnog tipa ne može se detektovati. Nov položaj Al (oct.) može se detektovati preko XRD i elektronskom difrakcionom analizom [28].

1.3.3. Modulirana struktura mulita

Na slici 1.6. [10], je predstavljena projekcija idealne ćelije mulita duž ravni (001), koja pokazuje pomeranje Al katjona iz pozicije T u T^* , pri čemu se formira kiseonikova vakansa, uslovljavajući pomeranje kiseonika u poziciju O(3). U slučaju dobijanja mulita iz difuznih parova silike i alumine, stabilan oblik mulita ima sastav (3/1). U ovom slučaju jedinična ćelija mulita je izrazito neuređena.

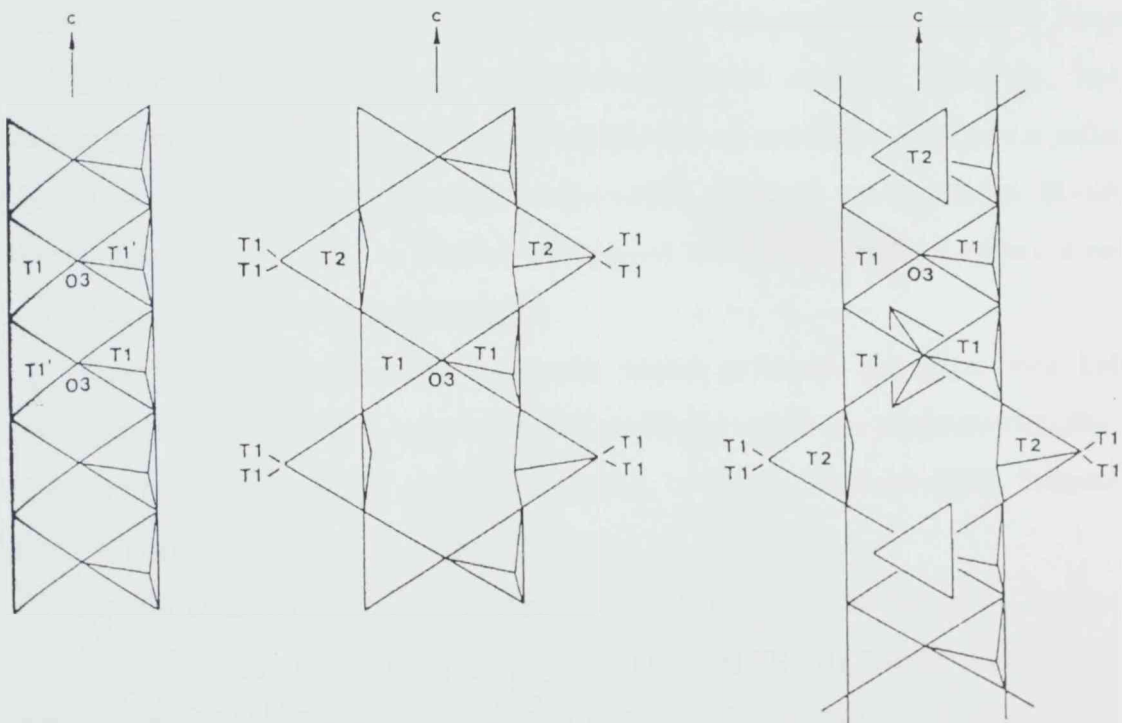


Slika 1.6. Projekcija idealne jedinične ćelije mulita u pravcu c -ose, gde je prikazano pomeranje katjona T u T* položaj, pri čemu nastaje kiseonikova vakansa, a sam kiseonik se pomera u položaj O(3).

Elektronski mikroskop visoke rezolucije je omogućio proučavanje ekstremno uskih oblasti, čak do 20 \AA kod 3/1 mulita i ukazao na prisustvo kiseonikovih vakansi duž slojeva O(3) tipa (slika 1.6). Mikroskopska ispitivanja [10], su pokazala da 50 % katjona zauzima novo mesto u odnosu na polaznu strukturu (slika 1.3.). Ovo zauzimanje novih mesta u odnosu na polaznu strukturu (slika 1.3.), je posledica pojave vakansi na poziciji izgubljenog kiseonika, koje su slučajno raspoređene, tako da na osnovu XRD analize ova mesta ne pokazuju difuzna rasipanja.

Morimoto i drugi [30] su proučavanjem struktura mulita preko Saalfeldovog modela, objasnili modulisanu strukturu mulita. U razmatranju strukture pošli su od opšte strukturne formule mulita $\text{Al}_2 (\text{Al}_{2+2x} \text{Si}_{2-2x})\text{O}_{10-x}$. Mulit $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (2:1), koji su proučavali Sadanga i Burnham, ima sastav $\text{Al}_{4.8} \text{Si}_{1.2} \text{O}_{9.6}$ ($x=0.40$). Polazni model prema Saalfeldu predstavljen je na slici 1.7. Kao što je to već prethodno rečeno, u silimanitu Al i

Si joni su kompletno smešteni u tetraedarskim slojevima, pri čemu formiraju S-forme (silimanitne lance) sa dužinom jedinične ćelije 5.8\AA (slika 1.5.). Da bi se od silimanitne strukture dobila mulitna struktura, neophodno je zameniti deo Si jona sa Al jonima prema j-ni(1.3.1) . Pošto povećanje sadržaja Al jona u jediničnoj ćeliji mulita, povećava lokalnu nesređenost u Al i Si tetraedrima, c-dimenzija jedinične ćelije postaje duplo manja (oko 2.9\AA) u odnosu na silimanit. U jediničnoj ćeliji mulita, neki od O(3) atoma na mestima na kojima se spajaju dvostruki tetraedarski slojevi jednostavno nestaju, tako da se odgovarajući katjon T1 premešta u nov položaj T2. Premeštanje ovih katjona dovodi do formiranja strukture slične amfibolima ili MS lancima (modifikovani silimanit), koje je Saefeld nazvao M (mulitnim) lancima. Pri pojavi novih tetraedara, izdvojeni O(3) atom je koordiniran sa 3 tetraedra. Oni su takođe premešteni u odnosu na centar simetrije u manje simetričan položaj O(4). Uređenje kiseonikovih vakansija na dugom rastojanju, zajedno sa premeštanjem T1 katjona rezultuje u modulisanjoj strukturi mulita.



Slika 1.7. Prikaz elemenata mulitnih struktura prema Saalfeldu, gde S označava silimanitne lance, MS- modifikovane silimanitne lance sa vakansama iz O(3) atoma koje se protežu uzduž c-ose i M- mulitnih lanaca, koje čine dvostruko i trostruko povezani Si i Al tetraedri.

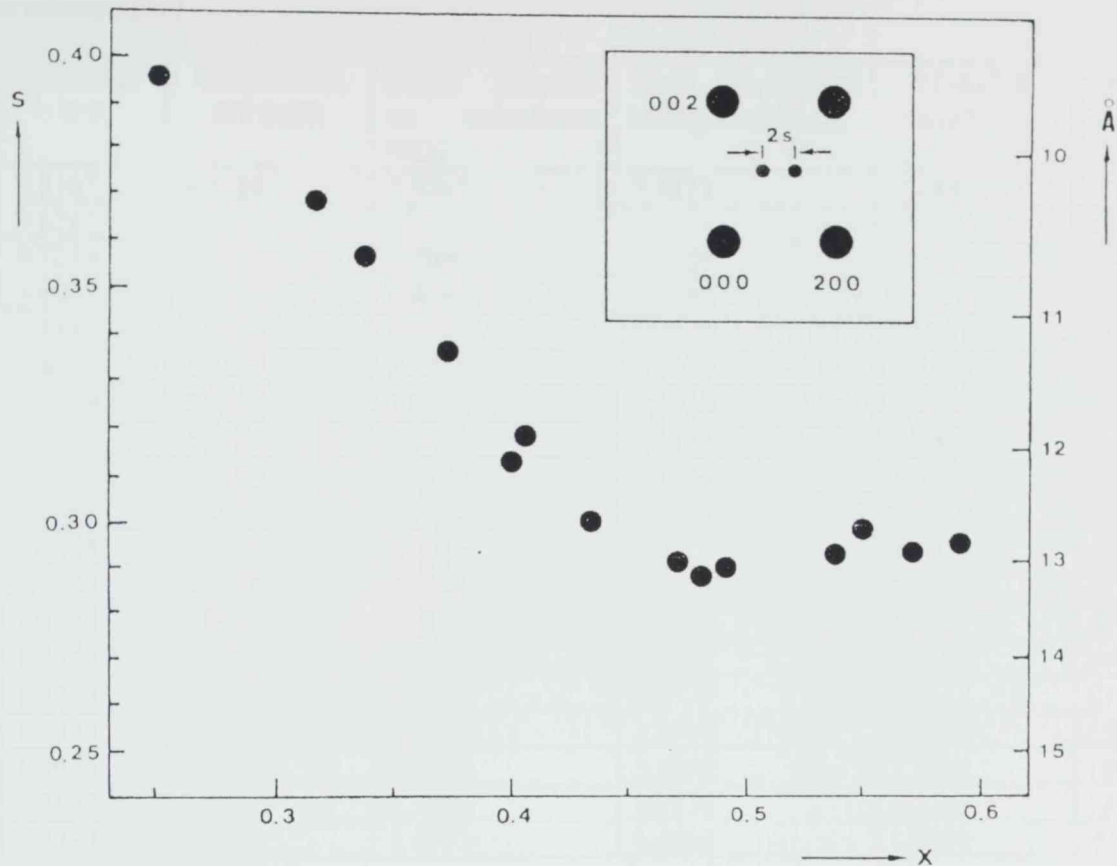
Gubitkom O(3) atoma u silimanitnoj strukturi, mnogi od susednih atoma O(3), u okolini vakanse dele T tetraedre (T1, T2), formirajući tako trostruke slojeve. Da bi se sprečila koncentracija naelektrisanja u mostovima, koje čine kiseonikovi atomi, tetraedri

koji grade trostruke slojeve moraju biti zauzeti sa Al atomima. Sa druge strane, široka oblast čvrstog rastvora mulita od 0.16 - 0.50 zahteva da deo atoma O(3) deli samo 2 Si tetraedra, koji opet formiraju dvostruke slojeve. Smeša slojeva koja se sastoji od dvostruko i trostruko povezanih tetraedara, predstavlja osnovu za novi strukturni model koji se naziva M(mulit)-lanci (slici 1.7.). Prikazani model Saalfeld i Guse[25] su izradili na osnovu intenziteta XRD refleksija satelita. Ovaj model koji se sastoji od S i MS lanaca (slici 1.7.), daje sasvim drugi raspored kiseonikovih vakansi od onih u jediničnoj ćeliji, koja sadrži defektne oblasti. Nadalje, ovaj model daje raspored intenziteta refleksija satelita, koji se razlikuju od prethodno razmotrenih modela[30].

Proučavanja uticaja kinetike, temperature i sastava, u toku nastanka mulita reakcijama u čvrstom stanju na strukturu mulita, doprinela su razvoju različitih mulitnih struktura[2]. Svaki od navedenih faktora može da omogući nastajanje metastabilnog oblika mulita, usled postojanja uređenih i neuređenih oblasti sa kiseonikovim vakansama, koje u literaturi najčešće nalazimo pod nazivom "ordering/disordering". Fenomeni ordering/disordering u mulitu, su proučavani analizom dodatnih refleksija, koje su dobivene pomoću XRD[30]. Dodatne refleksije zavise od položaja Al katjona u jediničnoj ćeliji mulita, pri čemu se mogu pojaviti u dva oblika refleksija satelita (oštre ili difuzne, označene kao S i D- mulit), u kojima oštri pikovi ukazuje na uređene oblasti, a rašireni pikovi ukazuje na pojavu neuređenosti[31].

Nasuprot silimanitu, XRD ispitivanja mulita pokazuje prisustvo veće količine dodatnih refleksija, koje se ne mogu objasniti prethodno opisanom strukturom mulita. Ove dodatne refleksije su opisali najpre Taylor[32], a zatim Kurilenko[33], Scholze[34], Tokonami i drugi[35], Nakajama i drugi[36].

U toku ispitivanja autori su utvrdili da se maksimum intenziteta javlja kod para na položaju $h=neparan$, $l=neparan$, pri čemu je $k=const$ [30]. Refleksije satelita menjaju njihovu oštrinu i položaj u zavisnosti od sadržaja aluminijuma [37]. Sa povećanjem sadržaja Al, dodatne refleksije postaju jače i oštrije. Vektor (s) koji zavisi od intenziteta satelita menja svoju dužinu (slika 1.8). Orijentacija se takođe menja od pravca paralelnog ravni (100) za $x < 0.5$ do 1, polako se pomerajući prema ravni (601) za $x > 0.5$ [30].



Slika 1.8. Promena vrednosti s-vektora kod S-mulita[30] u zavisnosti od sadržaja Al- jona (x)

1.3.4. Struktura S-mulita

U cilju analize strukture S-mulita, Scholze[34] je analizirao 4 vrste mulita dobijena pri različitim uslovima klasičnog procesiranja:

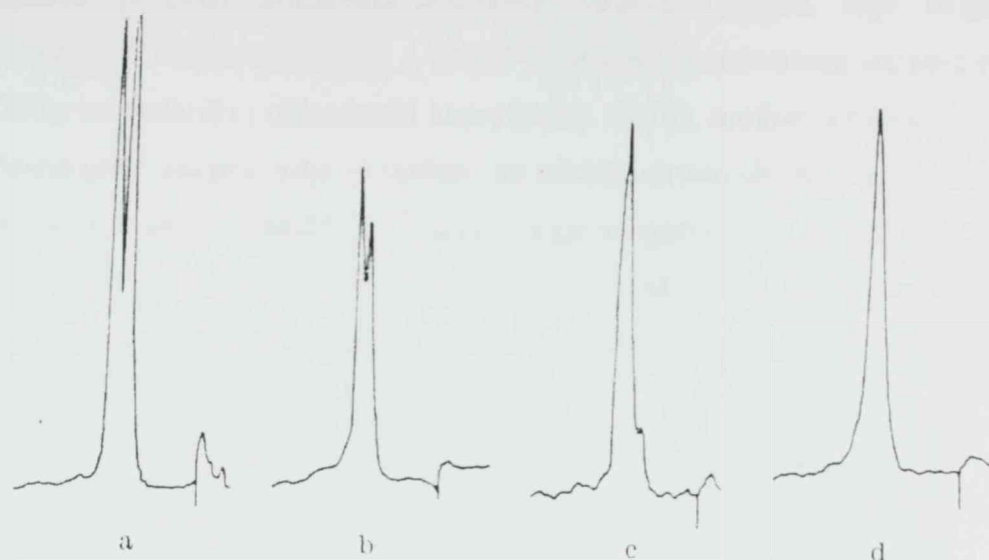
1. "Topljeni mulit" sa izdvojenim $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
2. Homogeni topljeni mulit, sastava $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
3. "Sinter mulit", uobičajnog sastava $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
4. Prirodni silimanit, sastava $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$

Uzorci su ispitani putem XRD analize, a dobijene vrednosti za d su prikazane u Tabeli 1.1.

Tabela 1.1. d-vrednosti za mulite sa različitim sastavom dobijene pri različitim uslovima procesiranja [34]

Silimanit 1:1	Sinter mulit, 3/2 mulit	Mulit 3/2→2/1 sa izdvojenim SiO ₂	Mulit 3/2→2/1 sa izdvojenim Al ₂ O ₃	Mulit 2:1 monokristal	(hkl)
3.3163	3.3614	3.3743	3.3873	3.40004	(110)
3.8241					(020)
3.7230	3.7666	3.7666	3.7729	3.7792	(200)
3.4033	3.4189	3.4189	3.4293	3.4241	(120)
3.3381	3.3832	3.3882	3.4033	3.4241	(210)
2.8730	2.8730	2.8730	2.8730	2.8786	(001)
2.6680	2.6867	2.6898	2.6930	2.7024	(220)
2.3307	2.3362	2.3418	2.3418	2.3446	(111)
2.4124	2.4199	2.4199	2.4199	2.4224	(130)
2.2783	2.2830	2.2872	2.2894	2.2930	(201)
2.1994	2.2013	2.2013	2.2013	2.2036	(121)
2.1034	2.1148	2.1166	2.1204	2.1204	(230)
1.9132	1.9132	1.9132	1.9148	1.9163	(040)
1.8674	1.8849	1.8863	1.8878	1.8908	(400)
1.8280	1.8391	1.8391	1.8473	1.8473	(311)
1.6783	1.6943	1.6966	1.6988	1.6988	(321)
1.5948	1.5989	1.5988	1.5988	1.5988	(041)
1.5167	1.5230	1.5239	1.5238	1.5238	(331)
1.4383	1.4383	1.4383	1.4383	1.4399	(002)

Pažljivom analizom rezultata prikazanih u (Tabela 1.1.), uočava se da sva četiri mulita, bez obzira na različite hemijske sastave, pokazuju vrlo bliske d-vrednosti. Delimični izuzetak čine (120) i (210) refleksije. Pri čemu d-vrednosti rastu od silimanita, preko sinter mulita do homogenog topljenog mulita. Pošto su razlike u d-vrednosti analiziranih mulita iz Tabele 1.1. jedino prisutne kod refleksnih parova (120) i (210), na slici 1.9. posebno su prikazani XRD refleksije ovih parova.



Slika 1.9. XRD refleksije (120) i (210) od a.) prirodnog silimanita, b.)sinter mulita,c.)topljenog mulita sa izdvojenim Al_2O_3 , d.) homogeni topljeni mulit= 2/1 mulit

Kod silimanita (slika 1.9a), refleksije (120) i (210) su još jasno razdvojene, kod sinter mulita $3/2$ se primećuje približavanje jednog para drugome (slika.1.9b), kod topljenog mulita $3/2 - 2/1$, maximum pika (120) je znatno prevazišao intenzitet pika (210), (slika 1.9c) i kod homogenog topljenog mulita $2/1$, samo je prisutna jedna refleksija, pošto se obe refleksije podudaraju, njihovo međuravansko rastojanje iznosi $d=3.4241$ (tabela 1.1), što potvrđuje (slika.1.9d). Promene refleksija (120) i (210) ukazuju na promenu količine Al_2O_3 koji se uvodi u sastav mulita. U tabeli 1.2 na osnovu d-vrednosti iz tabele 1.1. prikazane su konstante rešetke različitih mulita.

Tabela 1.2. Konstante elementarnih ćelija mulita

Uzorak	$a_0[\text{Å}]$	$b_0[\text{Å}]$	$c_0[\text{Å}]$
Silimanit (Mesto nalaženja: Westchester, Pa.)	7.469	7.633	2.876
Mulit $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ Si O}_2$ (Sinterovani mulit)	7.339	7.633	2.876
Smeša mulita $3/2 \rightarrow 2/1$ sa izdvojenim SiO_2	7.343	7.633	2.876
Smeša mulita $3/2 \rightarrow 2/1$ sa delimično izdvojenim Al_2O_3	7.331	7.639	2.876
Homogeni topljeni mulit $2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	7.363	7.665	2.879

Iz tabele 1.2. se uočava, da se konstanta rešetke za prikazane mulite menja, pri čemu se ose **a** i **b** menjaju, dok osa **c** ostaje nepromenjena .



Na osnovu pregleda prikazanih kristalnih struktura mulita, nije moguće jednoznačno predstaviti strukturu mulita. Pored kristalnih konstituenata (tetraedarski koordinirani SiO_2 , tetraedarski i oktaedrski koordinirani Al_2O_3), mulitnu strukturu pored kiseonika redovno prate vakanse koje se javljaju na ivicama ortorombične mulitne ćelije. Ovako široka rasprostranjenost mulitnih struktura, daje mogućnost da se pri različitim uslovima procesiranja, obrazuju odgovarajuće mulitne strukture pri čemu temperatura nastanka mulita može varirati u zavisnosti od polaznih uslova procesiranja.

1.4. PROCESIRANJE MULITA

1.4.1. Pregled različitih puteva procesiranja mulita

Proces nastanka mulita nije jednostavan. Mnogobrojni radovi [38-67], vezani za procesiranje mulita pre svega su bili usmereni na proučavanje uloge polaznih reaktanata na nastanak mulita. Osnovne kontraverze pri tumačenju rezultata nakon procesiranja mulita, se odnose na dilemu da li se prvo formira spinelna faza ili γ - Al_2O_3 ili direktno mulit. Većina autora [68-72], ističe da u zavisnosti od puta procesiranja, nastanku mulita prethodi nastanak spinelne faze. Međutim neki autori [73-76], pojavu kristalne faze pri transformaciji alumosilikatnih prekursora tumače nastankom γ - Al_2O_3 .

Mulit nastaje različitim načinima procesiranja. Prema Schneideru [1] oni se mogu podeliti u tri različite vrste (1) sinter mulit, (2) topljeni mulit, (3) hemijski mulit. Homogenost polaznih reaktanata, koji učestvuju u procesu nastanka mulita, zavisi od uslova procesiranja t.j. od načina kako reaktanti se mešaju, talože, hidrolizuju ili jednostavno međusobno reaguju.

Pored faza koje nastaju u toku mulitizacije, važno je proučiti i njihov hemijski sastav (spinelna faza i prelazni mulit). U ovom pregledu pažnja je usmerena na prelazni mulit, čiji je sastav bio predmet nekolicine radova [78-80]. Sumirajući rezultate navedenih radova, mogu se izdvojiti različita mišljenja o hemijskom sastavu prelaznog mulita. Proučavanjem parametara jedinične ćelije je ustanovljeno [81] da je njene dimenzija u smeru a-osa prelaznog mulita nešto duža nego kod redovnog mulita. Ovu prelaznu fazu su autori predstavili kao tetragonalni mulit. Cameron je u svom radu [23] prikazao vezu između parametara mulitne rešetke i hemijskog sastava, i pokazao da u slučajevima većeg sadržaja Al_2O_3 u mulitu se obrazuje tetragonalni mulit .

U tabeli 1.3. prikazani su podaci o različitim putevima procesiranja mulita. Posebno su proučavani uticaj primesa, atmosfere, načina kompaktiranja, uticaj mlevenja posebno kod mulitizacije kaolina. Rezultati ispitivanja procesiranja mulita koje su prikazali Okada i Otsuka [81] u (tabeli 1.3.), ukazuju da na osnovu puteva procesiranja je moguće dobiti mulit na različite načine. Sumiranjem rezultata u tabeli 1.1. prema načinu dobijanja mulita i prisustva faza, Okada i Otsuka su izvršili sledeću raspodelu:

(1.)Mulit(Mu) kristališe direktno iz nekristalnog stanja, (2.)spinelna faza(Sp) kristališe iz nekristalnog stanja i transformiše se u mulit na višim temperaturama, (3.)obe, i spinelna i

mulitna faza, kristališu simultano iz nekristalnog stanja, da bi se na visokim temperaturama transformisale kompletno u mulit.

Tabela 1.3. Putevi procesiranja mulita u zavisnosti od različitih polaznih materijala[81]

No	Ref	Si-izvor	Al-izvor	kristalne faze	Priprema
1	38	Na ₄ SiO ₄	(NH ₄)AlO ₂	Mu	taloženje sa (CH ₂) ₆ N ₄
2	39	Si(OEt) ₄	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Mu	geliranje na 60 °C
3	40	Si(OEt) ₄	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Mu	sprej piroliza
4	41	Si(OEt) ₄	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Mu	geliranje na 60 °C
5	42	Si(OEt) ₄	Al(OiPr) ₃	Mu	sprej piroliza
6	43	(EtO) ₃ Si-	O-Al-(OBu) ₂	Mu	geliranje sa HCl
7	44	kaolinit	kaolinit	Mu	metakaolin presovan sa 250 kb
8	44	kaolinit	kaolinit	Mu	zamena OH ⁻ sa F ⁻
9	45	kaolinit	kaolinit	Mu	sa LiF
10	46	pirofililit	pirofililit	Mu	
11	47	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Mu	pri topljenju stakla
12	48	Si(OMe) ₄	Al(OiPr) ₃	Sp	taloženje sa NH ₄ OH
13	50	Si(OEt) ₄	Al(OEt) ₃	Sp	taloženje sa CO(NH ₂) ₂
14	51	Si(OEt) ₄	Al(OiPr) ₃	Sp	taloženje sa H ₂ O
15	52	Si(OEt) ₄	Al(OiPr) ₃	Sp	taloženje sa HCl, H ₂ O
16	53	Si(OEt) ₄	Al(OBu) ₃	Sp	taloženje sa HNO ₃
17	54	Si(OPr) ₄	Al(OiPr) ₃	Sp	taloženje sa NH ₄ OH
18	41	Si(OEt) ₄	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Sp	taloženje sa NH ₄ OH
19	55	Si(OEt) ₄	AlCl ₃	Sp	taloženje sa NH ₄ OH
20	56	Si(OEt) ₄	Al ₂ Cl(OH) ₅	Sp	taloženje sa NH ₄ Ac
21	44	Me ₃ SiOAc	Al(OiPr) ₃	Sp	geliranje sa H ₂ O
22	57	SiAc ₄	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Sp	suva priprema
23	58	SiCl ₄	AlCl ₃	Sp	
24	59	Silika sol	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Sp	suva priprema
25	60	Silika sol	Al ₂ (SO ₄) ₃	Sp	
26	61	Silikatoplj.	Al ₂ (SO ₄) ₃	Sp	suva priprema
27	62	Koloidni	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Sp	taloženje sa NH ₄ OH
28	51	Silika sol	Alumina sol	Sp	hidrotermalno
29	39	Silika sol	Alumina sol	Sp	
30	48	Silika sol	Alumina sol	Sp	suva priprema
31	63	kaolinit	kaolinit	Sp	
32	64	Halozit	Halozit	Sp	
33	66	Alofan	Alofan	Sp	mlevenje
34	67	Si(OEt) ₄	Al(OiPr) ₃	Sp+Mu	geliranje
35	49	Si(OMe) ₄	Al(OiPr) ₃	Sp+Mu	taloženje na pH7
36	65	kaolinit	kaolinit	Sp+Mu	

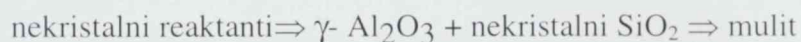
Temperatura mulitizacije značajno zavisi od primenjenog puta procesiranja. U tabeli 1.3. su prikazani putevi procesiranja sa različitim polaznim reaktantima i različitim uslovima procesiranja. Različiti putevi procesiranja najbolje se mogu razumeti ako prilikom razmatranja uzmemo stanje nivo skale mešanja kod polaznih reaktanata. U zavisnosti od nivoa skale mešanja u toku procesiranja mulita, mogu se dobiti ili direktno mulit ili prelazne faze kao spinel ili γ -Al₂O₃. Jedan od ciljeva procesiranja mulita je

mulitizacija na što je moguće nižoj temperaturi, zato su upravo poželjni procesi gde je prisutna direktna mulitizacija, kao što omogućuje to sol-gel postupak, ali pri određenim, strogo kontrolisanim uslovima. Pored sol-gel procesiranja, koji je osnovni predmet ovog literaturnog pregleda rada, važno je prikazati i ostale načine nastanka mulita koji zavise od polaznih reaktanata i uslova procesiranja.

1.4.2. Klasično procesiranje –sinter mulit

Mulit se može dobiti klasičnim procesiranjem kao smeša prahova polaznih reaktanata[81]. Kao polazni materijali se koriste oksidi, hidroksidi, soli i silikati. Nastanak mulita kod ovog načina procesiranja je posledica reakcija u čvrstoj fazi ili reakcija u prisustvu tečne faze, koje su opet kontrolisane difuzijom Si, Al i O atoma.

U slučaju smeše oksida [48], silika i alumina čestice reaguju u mulit na visokim temperaturama. Temperatura nastanka mulita u najvećoj meri zavisi od veličine čestica polaznih reaktanata, a u graničnim slučajevima dostiže i 1800 °C. Kada se polazna smeša sastoji od nekristalnih ili slabo kristalnih materijala, prilikom termičke obrade γ -Al₂O₃ kristališe na daleko nižim temperaturama, da bi na višim temperaturama nastao mulit:



Ako je mešanje slabo i ako su čestice relativno velike, neproreagovani deo kristališe u α -Al₂O₃ i kristobalit, koji ostaju stabilni do daleko viših temperatura. Pošto je nastanak mulita vezan za difuzni proces, temperatura nastanka mulita se može sniziti jedino korišćenjem finijih polaznih prahova.

U slučaju glinenih minerala, procesiranje mulitne faze je nešto komplikovanije, tako da u zavisnosti od prisutnih mineralnih vrsta varira sadržaj kristalnih faza. Gotovo u svim slučajevima, tj. u prisustvu[81] kaolinita, dikita, alofana, imogolita, dolazi do simultanog obrazovanja spinelne i mulitne faze iz nekristalnog stanja, pri čemu dobijanje mulitne faze nije tako izraženo kao dobijanje spinelne faze. Formiranje spinelne faze prethodi formiranju mulita prilikom termičke obrade halozita, da bi se na nešto višim temperaturama zajedno egzistirale i mulitna i spinelna faza. Metakaolinit[77] je stanje koje prethodi kristalizaciji faze grupe kaolinitnih minerala, a sastoji se od SiO₄ tetraedarskih slojeva i nesređeno raspoređenih AlO₄ tetraedarskih slojeva. Struktura metakaolinita pokazuje veliku anizotropiju normalno na pravac prostiranja slojeva. U ovom pravcu, uredenje alumina i silika komponenti, postoji na beskonačno maloj skali ali zato u pravcu

prostiranja slojeva, prisutno je vrlo izraženo uređenje Al i Si tetraedara. U ovim tetraedarskim slojevima prisutan je značajan broj Si-O-Al veza. Navedeni minerali tokom termičke obrade formiraju i spinel i mulit.

Abe i drugi [82] su pripremili SiO_2 - Al_2O_3 vlakna iz rastvora metasilikata i aluminijum izopropoksida rastvorenih u tetrahidrofuranu. Prilikom IR ispitivanja, uočili su Si-O-Al veze na 1030 cm^{-1} i Si-O-Si veze na 1070 cm^{-1} .

Hori i Kurita [83] su koristili CVD metod za pripremu mulitnog praha. U toku procesiranja u reaktor su uvedene pare Si i Al hlorida u atmosferi azota. Dobijeni prah je na temperaturi od 1000°C direktno kristalisao u mulit.

Određeni broj istraživanja [84-86], bio je usmeren na proučavanje uticaja primesa na obrazovanje mulita. U istraživanjima se pretpostavljalo da primese utiču kao nukleanti ali dobijeni rezultati nisu bili uvek kompatibilni. Lemaitre i drugi [86] su pokazali da Ca^{+2} katjon se ponaša kao akcelerator pri dobijanja mulita, a Mg^{+2} jon kao inhibitor. Sa druge strane MacKenzie [84] je pokazao da i Ca^{+2} i Mg^{+2} katjon se ponašaju kao inhibitori pri procesiranju mulita. Okada i drugi [81] su proučavali uticaj primesa tj Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Fe^{+2} , Ti^{+4} , i Zr^{+4} katjona na sol-gel procesiranje. Rezultat ovih ispitivanja je bio da svi ovi katjoni pokazuju inhibitorski uticaj na mulitizaciju, pri čemu je kod Ti^{+4} katjona on najviše izražen. Prema istim autorima, primese koje najviše utiču na mulitizaciju su fluoridi. U toku procesiranja mulita, prisustvo fluorida znatno ubrzavaju mulitizaciju. Primer za navedenu konstataciju su fluorizovani kaolinit[44] i LiF [45]. Jedno od objašnjenja za ubranu mulitizaciju u prisustvu fluorida je i visoki pritisak koji pruzrokuju fluoridi prilikom njihovog isparavanja, što opet dovodi do snižavanja energetske barijere kod reakcije mulitizacije i time ubrzava proces nastanka mulita[81].

Unošenje katjona prelaznih metalnih u mulitnu strukturu, se odvija putem zamene Al jona na oktaedarskim ili tetraedarskim mestima, pri zameni Si katjona u tetraedarskoj poziciji, pri uključivanju u strukturne kanale koji se prostiru paralelno z-osi ili pri uključivanju u strukturne vakanse nastale odlaskom kiseonikovih atoma iz O(c) mesta (slika 1.3.). Podaci o uključivanju katjona prelaznih metala u mulit, su zasnovani na proučavanjima strukture mulita i rezultatima dobijenim sintezama prahova od strane Schneidera[29], koji su termički obrađeni ili koji su dobijeni sol-gel procesiranjem.

Analizom rezultata prethodnih istraživanja i rezultata drugih autora, Schneider[29] je u tabeli 1.4. prikazao poslednja saznanja o oksidacionom stanju i količini prelaznih

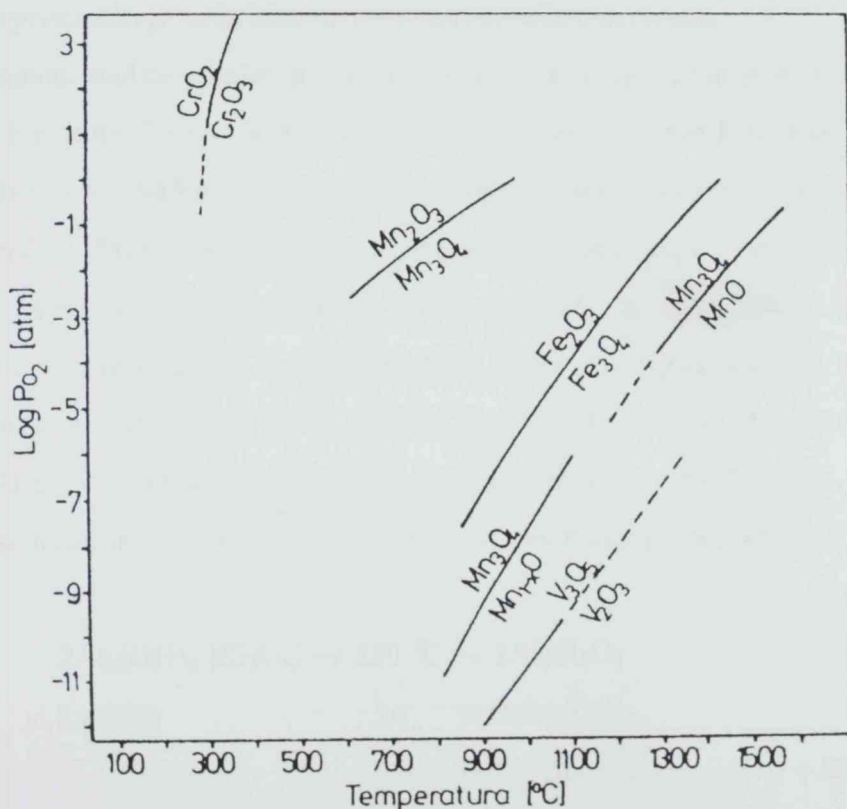
metala koji se mogu uključiti u mulitnu strukturu. Muliti sintetizovani od smeše oksidnih prahova u toku zagrevanja pri atmosferskim uslovima u svoju strukturu mogu uključiti: Ti^{+4} , V^{+5} , Cr^{+3} , Mn^{+3} , Fe^{+3} , Ca^{+2} , Cu^{+2} u sasvim različitim koncentracijama. Ti^{+3} , V^{+4} , V^{+3} se uključuju u mulit pri redukcionim uslovima, dok unošenje Mn^{+3} zahteva oksidacione uslove.

Tabela 1.4. Podaci o maksimalnoj rastvorljivosti i oksidacionom stanju katjona prelaznih metala koji se unose u mulitnu strukturu i uslovima procesiranja mulita [29]

uzorak		katjon prelaznog metala	poznata gornja granica čvrstog rastvora	Glavno oksidaciono stanje metala	katjonski radijus	temp. sinteze	zapažanja
	Sc			Sc^{+3}	0.75 Å		
M-Ti (R)	Ti	≥ 2 mas.% Ti_2O_3	ne	Ti^{+3}	0.64 Å	*	Milit dobijen pri redukcionim uslovima Standardna laboratorijska sinteza
M-Ti (A)		~5.2 mas.% TiO_2	da	Ti^{+4}	0.59 Å	1550 °C	
M-V(H)	V	9.4 mas.% V_2O_3	ne	V^{+3}	0.64 Å	1500 °C	Laboratorijska sinteza pri jakoj redukciji
M-V(N)	V	3.5 mas.% V_2O_4	ne	V^{+4}	0.59 Å	1450 °C	Laboratorijska sinteza pri laganoj redukciji
M-V(A)	V	1.5 mas.% V_2O_5	da	V^{+5}	0.54 Å	1550 °C	Sinteza u zatvorenoj Pt-cevi
M-Cr(A)	Cr	11.5 mas.% Cr_2O_5	da	Cr^{+3}	0.62 Å	1650 °C	Standardna laboratorijska sinteza
M-Mn(A)	Mn	0.5 mas.% MnO	da	Mn^{+2}	0.63 Å	1550 °C	Standardna laboratorijska sinteza
M-Mn(O)	Mn	5.7 mas.% Mn_3O_4	ne	Mn^{+3} (Mn^{+2})	0.64 Å	890 °C	Modifikovano sol-gel procesiranje
M-Fe(R)	Fe	0.1 mas.% FeO	da	Fe^{+2}	0.78 Å	*	Milit topljen pri redukcionim uslovima
M-Fe(A)	Fe	10.3 mas.% Fe_2O_3	da	Fe^{+3}	0.65 Å	1300 °C	Standardna laboratorijska sinteza

Iz tabele 1.4. se uočava, da količina prelaznih metala u mulitu zavisi od radijusa i oksidacionog stanja. Rezultati u istoj tabeli su pokazali, da najefikasnije uključivanje se postiže kada se radijus katjona i njegovo oksidaciono stanje približavaju stanju Al^{3+} .

Informacije o ravnotežnim podacima za sistem kiseonik-prelazni metali, sa različitim oksidacionim stanjima, može biti od velike koristi za razumevanja procesa uključivanja jona prelaznih metala u mulit. Na slici. 1.10. je dato područje stabilnosti reakcionih parova prelaznih metala od temperature i pritiska kiseonika. Uočava se da je Cr^{+3} jedino stabilno stanje hroma do $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$. Područje Fe^{+3} se proširuje do $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, pri parcijalnom pritisku kiseonika $p_{\text{O}_2}=0.2\text{ atm}$. Vanadijum V^{+3} se pojavljuje iznad $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$, pri $p_{\text{O}_2}=0.2\text{ atm}$, ali pri redukcionoj atmosferi on je stabilan i na nižim temperaturama. Eksperimentalni podaci za uključivanje vanadijuma, hroma i gvožđa u mulit, pri različitim reakcionim temperaturama su u dobroj saglasnosti sa termodinamičkim podacima (Tabela 1.4.). Slika 1.10. pokazuje da V^{+3} , Fe^{+3} , Cr^{+3} imaju najveću tendenciju uključivanja u mulitnu strukturu. Maksimalna količina Ti^{+4} i V^{+4} jona, koja se unosi u mulitnu strukturu, je za polovinu manja od količine određene za V^{+3} , Cr^{+3} , Fe^{+3} .

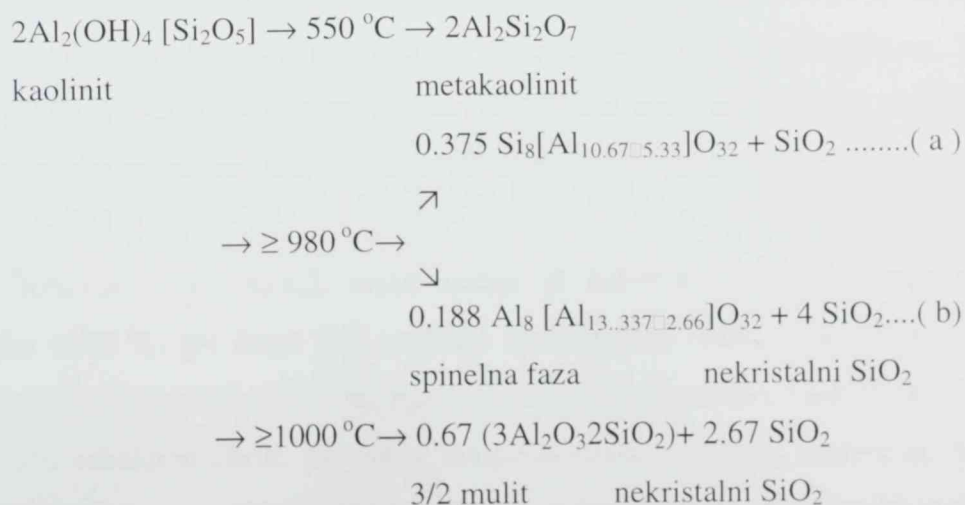


Slika 1.10. Područja stabilnosti različitih oksida u zavisnosti od temperature i pritiska kiseonika.

Ravnotežni podaci za mangan oksid pokazuju (slika 1.10.), da je isti stabilan samo ispod $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ovo se može objasniti nemogućnošću uključivanja Mn^{+3} u mulit pri sinterovanju smeša oksida, pošto se zahtavaju temperature iznad $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, što je znatno iznad područja stabilnosti Mn^{+3} . Jedan od mogućih puteva da se Mn^{+3} uključi u mulit, je

sinteza mulita putem visoko reaktivnih metal organskih prekursora, sol-gel postupkom na nižim temperaturama (950 °C). Ista tehnika omogućuje uključivanje Co^{+3} i Ni^{+3} jona u mulitnu strukturu. Druga moguća tehnika za procesiranje mulita pri uključivanju Mn^{+3} , Co^{+3} i Ni^{+3} može biti i njihova sinteza putem hidrotelmalne tehnike. Oblik i veličina mulitnih kristala može se kontrolisati samim načinom sinteze, temperaturom i atmosferom termičke obrade i tipom i količinom prelaznih metala koji se uključuju u mulit. Mudit pripremljen sol-gel tehnikom ima ekstermno male veličine kristala (< 100 nm). U slučaju procesiranja sa oksidnim smešama, veličina kristala raste pri uključivanju Cr^{+3+} , V^{+3+} , Ti^{+4} i Fe^{+3} . U okviru iste serije, oblik mulitnih kristala se menja od neuniformnih kontura do tabularnog oblika, verovatno zbog toga što su uslovi rasta mulitnih kristala kontrolisani sa promenom viskoznosti rastopa mulita. Posmatrajući niz prelaznih metala počevši od V^{+3} pa do Fe^{+3} , njihove oksidne smeše koje se uključuju u mulit, dovode do opadanja viskoziteta rastopa, što prouzrokuje veću brzinu difuzije polaznih reaktanata.

Nastanak mulita u uslovima klasičnog procesiranja, vezan je za reakcije termičkog razlaganja kaolinita $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pa do konačne transformacije u mulit $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$. Brindley i Nakahira[68,69,88], su prikazali seriju reakcija koje se javljaju u toku nastanka mulita. Prema navedenim autorima, prva faza koja nastaje u toku termičkog razlaganja kaolinita je metakaolinit $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, u toku dalje termičke obrade metakaolinit se transformiše u spinelnu fazu $3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, nadalje spinelna faza se transformiše u prelazni mulit $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, da bi na kraju termičke obrade nastao mulit $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$. U toku termičke obrade, kaolinit se prema Bulensu i drugima [74] transformiše u mulit u nekoliko različitih koraka, prema reakcinoj šemi :



gde su \square - vakanse i (a) i (b) alternativne spinelne faze.

Prema Iwaiu i drugima[89], odstranjivanje hidroksilnih grupa na 550°C, prati premeštanje oktaedarskih slojeva kod kaolinita u tetraedarske slojeve kod metakaolinita. Transformacija kaolinita u metakaolinit je vrlo spora, pri čemu se metakaolinit karakteriše izrazito defektnom strukturom. Prema Freundu [90], metakaolinit sadrži oko 20 zapr. % vakansi u jediničnoj ćeliji, kao posledica napuštanja vode iz jedinične ćelije. Tokom iste transformacije, dvodimenzionalni SiO₂ tetraedarski slojevi stabilišu mrežu metakaolinita.

Na 950 °C, metakaolinit se razlaže na strukturu tipa spinela i slobodni SiO₂, dok mulit nastaje u vrlo malim količinama. Način razlaganja metakaolinita je predmet mnogobrojnih radova u kojima postoje različita tumačenja. Jedna grupa autora ; Brindley i Nakahira[68], Chakarborty i Ghosh[70,71] i Srikrishna sa saradnicima[72], zastupaju stav da se metakaolinit u toku termičke obrade razlaže na Al-Si spinel i SiO₂. Prema njihovim rezultatima, sastav spinela odgovara hemijskoj formuli 3SiO₂ 2Al₂O₃, odnosno strukturnoj formuli:



i u drugom slučaju sastavu 2SiO₂ 3Al₂O₃ odnosno u strukturnoj formuli:



Sledeća mogućnost koja prati tok termičkog razlaganja metakaolinita, a koju zastupaju Leonard[73], Bulens i drugi[74], Percival i drugi [75], Brown i drugi[76], ukazuje na fomiranje čistog γ - Al₂O₃ sa sastavom : $[\text{Al}_8]^{[\text{tetr.}]} [\text{Al}_{13.32-2.66}]^{[\text{oct.}]} \text{O}_{32}$ i SiO₂.

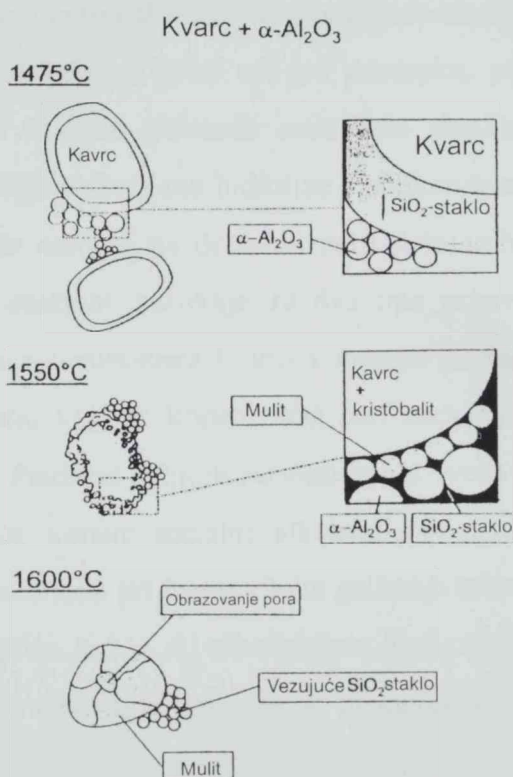
Tumačenje o prisustvu γ - Al₂O₃ u toku nastanka mulita, Okada i saradnici[78] i Snouparlak i saradnici [91] su proširili sa uključivanjem manje količine SiO₂ u strukturu γ -Al₂O₃.

Stav Kingery-a se značajno distancira od gore navedenih modela [17]. Kingery smatra, da se u toku dehidroksilacije kaolinita obrazuje pseudoamorfna struktura, koja predstavlja polaznu kristalnu strukturu sa velikom količinom vakansija na anjonskim mestima. Ova struktura se na 980°C, ireverzibilno transformiše u mulitnu kristalnu strukturu i SiO₂.

Prema Johnsonu i Pasku[92], mulit nastaje iz dobro kristalisanih kaolinita na temperaturi oko 1000 °C, pri čemu ima najčešće neuniforman oblik. Iz kaolinita kojeg karakteriše neuređena kristalna struktura, mulit nastaje na temperaturi 1200°C. U ovom slučaju mulit ima tabularan oblik. Na višim temperaturama (1300°C), formira se mulit igličastog oblika pri čemu se na bivšim kaolinitnim slojevima razvija heksagonalna mulitna

struktura [92,93]. Činjenica da nukleacija i rast mulita iz dobro kristalisanih kaolinita se odvija na nižim temperaturama nego kod slabo kristalisanih kaolinita, ukazuje da su se Al-oktaedarski slojevi, koji su prisutni i kod spinela i kod polaznog kaolinita, su uključeni u mulitnu strukturu bez dodatnih preuređivanja njihove strukture. Hipotezu da su u strukturu mulita uključeni Al oktaedarski slojevi prvi su objavili Comoforo i drugi [63], kasnije su ovu hipotezu potvrdili Brindley i Nakahira [68].

U slučaju dobijanja mulita reakcionim sinterovanjem, Johnson i Pask[92] su kao polazne reaktante koristili kvarc i α - Al_2O_3 , pri čemu je u toku termičke obrade došlo do međusobne difuzije Al i Si atoma. Mehanizam nastanka mulita u uslovima reakcionog sinterovanja prikazali su Saruhan i Schneider[94] na slici 1.11



Slika 1.11. Mehanizam nastanka mulita reakcionim sinterovanjem prema Saruhanu i Schneideru[94]

Iz prikaza na slici 1.11. se uočava da je proces nastanka mulita vezan za više faza. U prvoj fazi na 1475 °C, dolazi do interakcije kvarca i α - Al_2O_3 , na 1550 °C mulit nukleiše u graničnom sloju između kvarca i α - Al_2O_3 , da bi na 1600 °C pored mulita i kvarcnog stakla se uočilo i manje prisustvo novonastalih pora. Sa povećanjem temperature od 1530 do 1580°C, brzina nastanka mulita značajno opada. Saruhan i Schneider ovo usporenje

nastanka mulita objašnjavaju kao posledicu kompletne kristalizacije SiO_2 stakla u manje reaktivni kristobalit. Na kraju, na temperaturi višoj od 1650°C , brzina nastanka mulita ponovo raste.

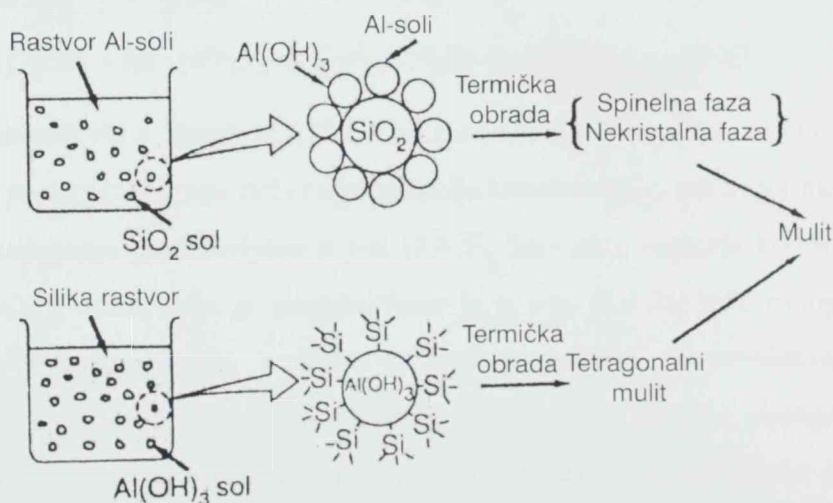
1.4.3. Sol-gel procesiranje mulita

Termin sol-gel procesiranje, koristi se za označavanje metode za dobijanje stakala, staklo-keramike i keramike na niskoj temperaturi, bez klasičnog stapanja i visokotemperaturnog sinterovanja. Sol-gel postupak omogućuje mešanje tečnih reaktanata, najčešće metalnih alkoksida međusobno ili metalnih alkoksida i metalnih soli rastvorenih u pogodnom organskom rastvaraču ili vodi i samim time dobijanje polaznih reaktanata na molekulskom nivou odnosno brzo i efikasno stvaranje jednofaznih ili višefaznih sistema po željenim zahtevima. Pre detaljnog opisa sol-gel postupka, potrebno je naglasiti da u zavisnosti od karaktera i veličine polaznih reaktanata nastaju dve vrste gela, prvi je **polimerni gel**, koji se dobija reakcijama hidrolize i polikondenzacije, a drugi je **koloidni gel** čiji se način dobijanja zasniva na destabilizaciji koloidnih rastvora. Veličina čestice polaznih komponenti se značajno razlikuje za dva tipa pripreme. Veličina čestice kod solova je nekoliko desetina nanometara (nm) i mnogo je manja u odnosu na veličinu čestice polaznih reaktanata, koji se koriste kod konvencionalnih metoda i koja iznosi nekoliko mikrona (μm). Predmet daljnjih razmatranja u ovom radu biće polimerni gel za čije se dobijanje najčešće koriste metalni alkoksidi. Poznato je da Si-alkoksid lako hidrolizuje u vodenim rastvorima, pri čemu u toku geliranja lako obrazuje umreženi gel i to mnogo pre nego talog. Slično je i sa Al-alkoksidima, koji opet imaju mnogo veću brzinu hidrolize u odnosu na Si- alkoksidge, tako da je procesiranje mulita u slučaju njihovog mešanja otežano.

Veći broj objavljenih radova[95-98] je koristilo smešu sola i soli kao polazne reaktante za sintezu mulita. Na osnovu prikazanih rezultata[96,98], ovaj metod pripreme sol - gel mulita je pokazao prednosti u odnosu na metod, kada se koriste dva sola kao polazni reaktanti[48,98,99], pošto se postiže bolja homogenost. Kubota i Takagi [62], su kao polazne reaktante koristili silika sol i rastvore različite vrste Al-soli. Kao polazni reaktant za silika sol je korišćena topljena silika, veličine nekoliko desetina nanometara (nm). Kao Al - soli su primenjeni sulfati, nitrati i hloridi. Sa druge strane, Nishu i saradnici [74], su koristili smešu $\text{Al}(\text{OH})_3$ i monosilicijumove kiseline pri pH 9 i pri sobnoj

temperaturi. Prilikom termičke obrade, kod prvog tipa (Kubota i drugi), na 1000°C je nastao spinel, koji se daljnjom termičkom obradom na 1200°C transformisao u mulit. U drugom slučaju (Nishu i drugi) je postignuta direktna mulitizacija na 980°C. Šematski reakcioni modeli za navedena dva slučaja procesiranja sol-gel mulita data su na slici 1.12. Kod prvog slučaja SiO_4 tetraedri polimerizuju u trodimenzionalnu mrežu SiO_2 . U drugom slučaju SiO_2 se nalazi uglavnom u obliku monomera sa manjim prisustvom dimera i trimera. Ove razlike u stepenu polimerizacije Si jona su uzete kao polazna osnova za različite puteve mulitizacije kod navedena dva slučaja.

Yasumori i saradnici [100], obrazovali su transparentni monolit putem sol-gel procesiranja, korišćenjem silicijumsko aluminijumskog estera. Strukture kserogela i termički obrađenih uzoraka, ispitivali su preko ^{29}Si i ^{27}Al (MAS-NMR). Utvrdili su da Al jon u kserogelu egzistira kao tetraedarski koordiniran jon. U slučaju pripreme kserogela iz TEOS-a i aluminijum nitrata, pored tetraedarski koordiniranog Al jona egzistira i oktaedarski koordiniran Al jon. U oba slučaja, nakon termičke obrade na 1000°C nastao je mulit.

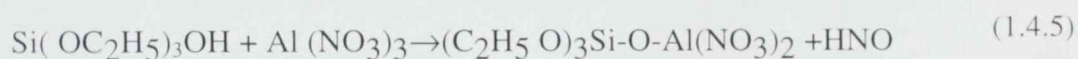
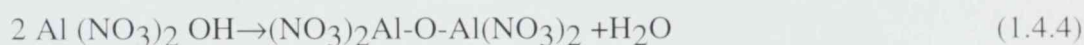


Slika 1.12. Šematski model reakcije mulitizacije za dva tipa polaznih reaktanata slučaja mešanja sola i soli

Jedan od puteva procesiranja mulita, je priprema mulitnih prekursora gde se kao polazni reaktanti koriste smeša Si-alkoksida i Al-soli (nitrati, sulfati, hloridi rastvoreni u alkokolu). Do hidrolize Si -alkoksida dolazi prilikom dodavanja vode, kao i u slučaju dodavanja kiselina ili baza kao katalizatora za reakcije hidrolize alkoksida. Polazna smeša TEOS i aluminijum nitrat za procesiranje mulita je široko proučena [39,41,102-105] .

Hoffman i drugi [39] su pripremili kserogel pri rastvaranju TEOS-a i $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ u apsolutnom etil alkoholu. DTA podaci analiziranog praha su pokazala egzotermni pik na 960°C . XRD ispitivanja praha termički obrađenog na 1015°C , su pokazala pored slabo prisutnog mulita i prisustvo spinelne faze. Ovako dobijeni gel, Hoffman je nazvao "monofazni gel". Okada i drugi [41] su koristili sličan proces dobijanja mulita kao Hoffman i drugi [39], i ispitivali su puteve nastanka mulita. Prilikom termičke obrade, mulit je uočen već u intervalu $900 - 950^\circ\text{C}$, pri čemu je direktno kristalisao iz nekristalnog stanja. Ovako niskoj temperaturi nastanka mulita je doprineo polimerni način procesiranja mulita, koji je uključio i mešanje polaznih reaktanata na molekulskoj skali.

U slučaju procesiranja mulita, korišćenjem TEOS-a i $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, rastvorenom u apsolutnom etanolu, prema Shalumovu i drugima [106] dolazi do sledećih reakcija:



Prema Shalumovu i drugima [106], brzina reakcije hidrolize u j-ni (1.4.1) na sobnim uslovima je oko 1000 puta brža nego reakcija kondenzacije, pri kojoj nastaju Si-O-Al veze, čije je nastajanje predstavljeno u j-ni (1.4.5). Isto tako, reakcija kondenzacije pri kojoj nastaju Si-O-Si veze, koja je predstavljena je u j-ni (1.4.2), teče mnogo brže od reakcije (1.4.5). Prikazana dva podatka o brzini reakcija, nagoveštavaju da će polimerizacija silika komponenti napredovati brže ako se u rastvoru ne postigne mešanje na molekulskoj skali, jer se u tom slučaju na sobnoj temperaturi vreme reakcija produžava i samim time se favorizuju reakcije nastanka silika komponenti.

Jedan od najvažnijih zahteva kod aluminijumovih soli za dobijanje mulitnih prekursora na molekulskoj skali je njihova rastvorljivost u rastvaračima, pošto u slučaju slabe rastvorljivosti, dolazi do taloženja Al soli pre geliranja. Korišćenjem tabele prikazane u literaturi [81], data je rastvorljivost za različite vrste Al-soli za različite rastvarače (tabela 1.5.).

Tabela 1.5. Rastvorljivost različitih aluminijumovih soli u različitim rastvaračima

Rastvorljivost(Al_2O_3 [g]/100 ml rastvarača)						
	metanol	etanol	i-propanol	i-butanol	etilen glikol	voda
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	14.45	8.63	5.61	3.38	18.32	13.90
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	2.89	0.45	0.05	0.004	8.76	11.43
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	9.43	4.77	1.53	1.01	6.04	15.91

Iz tabele se uočava, da je rastvorljivost Al-nitrata u etanolu visoka, dok rastvorljivost Al-sulfata u istom rastvaraču je mala. Dodavanjem vode etanolu, povećava se rastvorljivost Al-soli, ali suviše velika količine vode ubrzava hidrolizu, tako da je rezultat ove povećane količine vode polimerizacija silicijumovih komponenti. Podaci navedeni u tabeli 1.5 ukazuju da se homogeni mulitni prekursori mogu dobiti korišćenjem etilen glikola kao rastvarača. Koncentracija Al-soli je značajan faktor za dobijanje homogenih mulitnih prekursora iz smeše silicijumovog alkoksida i aluminijumove soli. Šematski prikaz modela i važnosti faktora prema literaturi[81] koji utiču na ovaj način pripreme dati su na slici 1.13

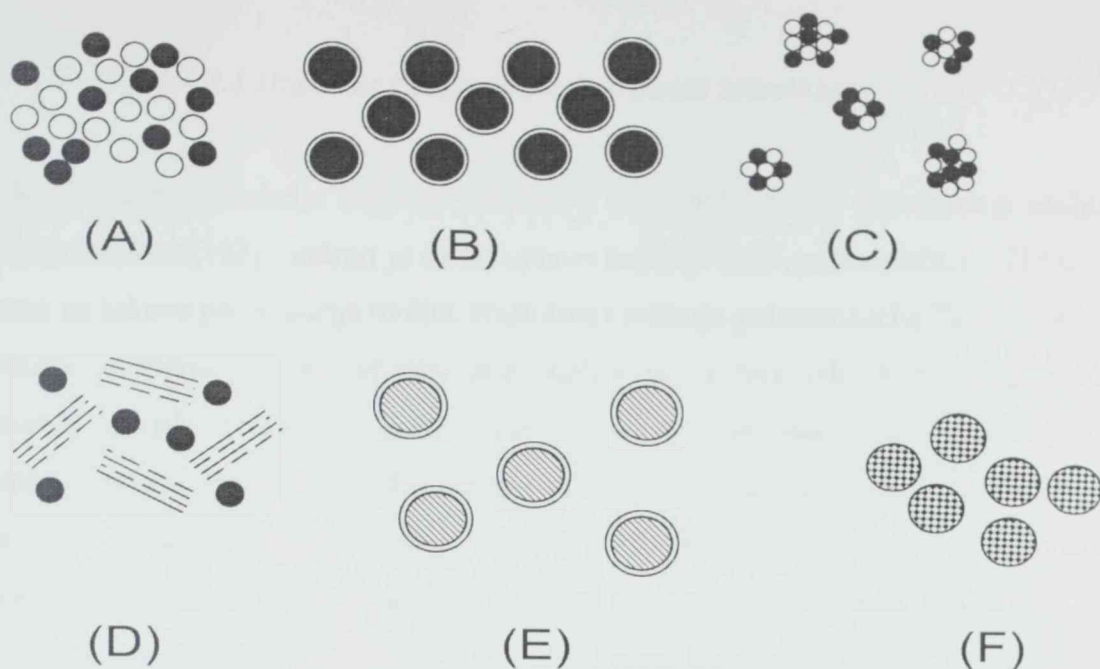


Slika 1.13. Šematski prikaz polaznih materijala u smeši silicijumovog alkoksida i aluminijumove soli i redosled faktora koji utiču na strukturu polaznih materijala.

Al Jarsha i drugi[56] umesto nitrata za procesiranje sol-gel mulita, primenili su Al-hlorid. Mulitizacija je uočena na $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Iz navedenog se može zaključiti, da se temperatura nastanka mulita može kontrolisati izborom polazne vrste Al-soli, koja se koristi kao prekursor. Na slici 1.13. su prikazani različiti eksperimentalni uslovi, koji su

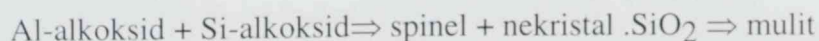
uticali na skalu mešanja polaznih prekursora, koji su pripremljeni kombinacijom silicijumovih alkoksida i aluminijumovih soli. Sato i drugi[101] su kao polazni reaktant za procesiranje sol-gel mulita koristili rastvor Al-sulfata, koji su kombinovali sa rastvorom TEOS-a. U toku procesiranja pripremili su prah, postupkom sprej pirolize. Prilikom termičkog zagrevanja, ovaj prah se na 1000°C transformisao u spinelnu fazu, da bi se tek na 1220°C pojavio mulit. Ovaj rezultat se razlikuje od podataka dobijenih korišćenjem Al-nitrata i TEOS-a za procesiranje sol-gel mulita postupkom sprej pirolize[40]. Ovaj slučaj, kao i prethodni, potrebno je povezati sa rastvorljivošću Al- soli u rastvaračima (tabela 1.5).

Uticaj katalitičkih uslova procesiranja na nastanak mulita, proučavali su Yasumori i drugi[107]: U slučaju kada se kao katalizator koristi baza, npr. rastvor amonijaka, očekuju se reakcije hidrolize, koje su rezultat nukleofilne reakcije silicijumovog atoma sa OH-radikalom. Osetljivost ove reakcije u velikoj je zavisnosti od stepena steričnog ometanja radikala. Grupa $\text{Si}(\text{OR})_3(\text{OH})$ je više osetljiva na kontakt sa OH- radikalom, nego $\text{Si}(\text{OH})_4$ i usled toga, lako formira pri starenju Si-O-Si veze. U ovom slučaju, reakcije polimerizacije su dominantnije od reakcija hidrolize. Sa druge strane, nukleofilne reakcije u prisustvu protona se odvijaju u kiselu katalizovanim uslovima, tako da je $\text{Si}(\text{OR})_4$ više osetljiv na kontakt sa OH-radikalom od grupe $\text{Si}(\text{OR})_3(\text{OH})$, pošto prethodna grupa ima veću elektronsku gustinu oko silicijumovog jona. U ovom slučaju dominiraju reakcije hidrolize, pri čemu se obrazuje Si-OH monomer. Polimerizacija TEOS-a u vodenom rastvoru amonijaka, dovodi do polimerizacije Si reaktanata i samim time do segregacije silike od alumine (na nanometarskoj skali). Sve ovo, prilikom termičke obrade na 1000°C , dovodi do obrazovanja spinela i nekristalnog SiO_2 . Sa druge strane, pri jako kiselim uslovima, Si i Al komponente reaguju na molekulskoj skali, pri čemu se obrazuju homogeni prekursori, što nadalje omogućuje direktnu mulitizaciju pri termičkoj obradi na 1000°C . Šematski mikrostrukturni model mulitnih prekursora pripremljenih različitim metodama prikazan je na slici 1.14.



Slika 1.14 Šematski mikrostrukturni model polaznih prekursora mulita pripremljenih metodama: (A) smeša sola, (B) kompozitne čestice, (C) hidroliza alkoksida, (D) konvencionalno mešanje glinenih minerala i alumune, (E) kooprecipitacija i (F) sprej piroliza.

Mnogi autori [66,71,97-99,108] u svojim istraživanjima su koristili alkoksidi kao polazne reaktante za procesiranje mulita. Dobro je poznato da brzina hidrolize Al-alkoksida je mnogo brža od hidrolize Si-alkoksida. Ako su alkoksidi hidrolizovali u rastvoru u prisustvu H_2O ili NH_4OH , hidroliza Al-alkoksida se završava mnogo pre hidrolize Si-alkoksida. Ako se kao polazni reaktanti koriste soli, njihov rastvor reaguje kiselo (nisko pH). Taloženje se javlja pri promeni pH od kiselog stanja ka neutralnom. U ovom slučaju, Al- komponente služe kao nukleusi i ubrzavaju taloženje silika komponenti sa aluminom. Sledeća pretpostavka je da se talog sastoji od aglomerisanih čestica $SiO_2 \cdot nH_2O$ i $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ ili čestica sa dvostrukim slojevima gde jezgro čine SiO_2 čestice, a omotač čestice Al_2O_3 (slika 1.14.B) Zbog segregacije faza, može se očekivati da je samo mali broj Si - O - Si veza prisutan u talogu. Prilikom termičke obrade prisutna je sledeća šema mulitizacije:



U ovom slučaju spinelna faza se obrazuje u temperaturnom intervalu $900 - 1000^\circ C$ i sadrži različite tež.% SiO_2 [71,109]. Dok mulit nastaje na temperaturama nešto višim od $1250^\circ C$.

1.4.3.1. Hidroliza i polimerizacija tetraetil ortosilikata

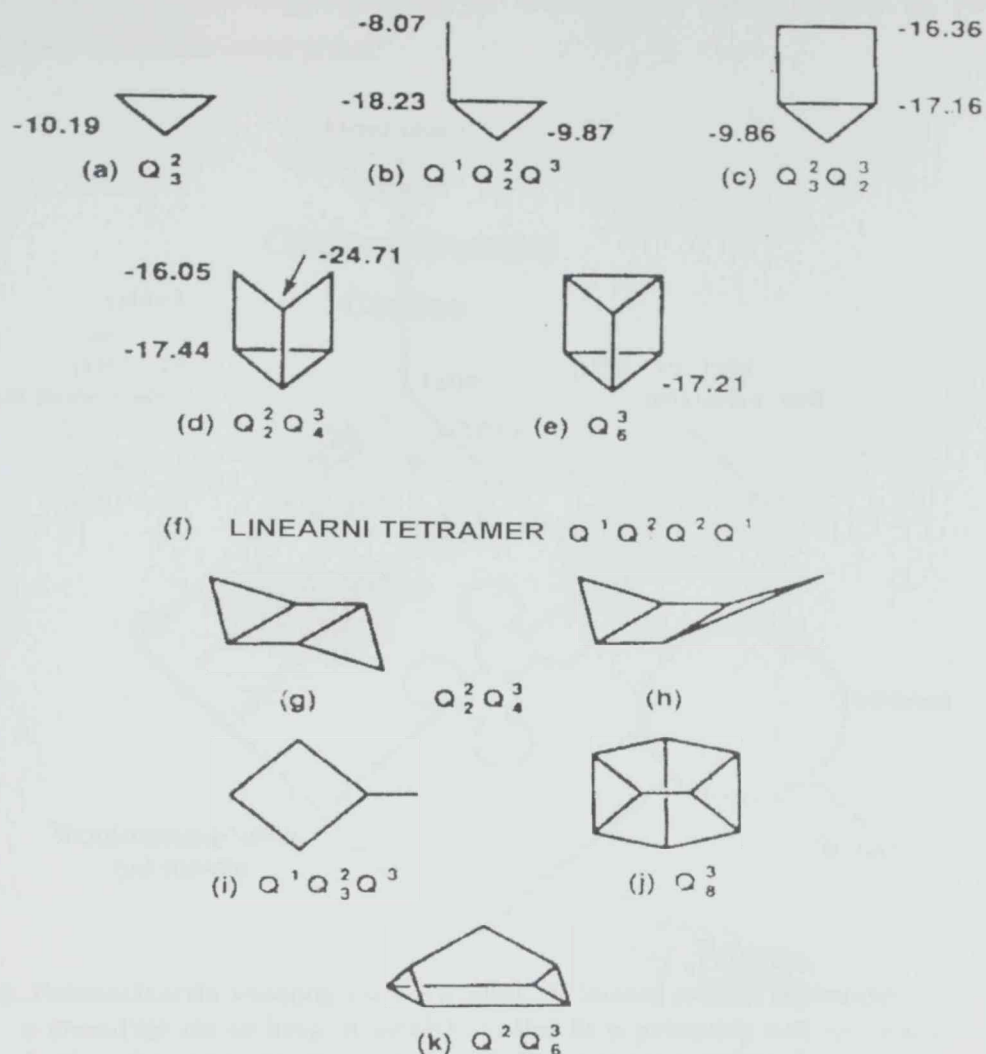
Razmatranjem reakcija koje su prisutne u toku polimernog procesiranja mulita nitratnim postupkom [103], uočeno je da su upravo reakcije sa Si-prekursorima (TEOS), odgovorne za tokove procesiranja mulita. Hidroliza i reakcije polimerizacije TEOS-a, koje se spontano odvijaju u toku procesiranja mulita su u biti vrlo komplikovane. Za razumevanje kinetike hidrolize i polimerizacije, potrebno je istaći neke karakteristike silicijumovog atoma. Pošto mu je oksidaciono stanje jednako koordinatnom broju i iznosi 4, Si atom ne pokazuje koordinativno širenje sa nukleofilnim reagentima, ujedno manja elektropozitivnost čini ga manje osetljivim na uticaj nukleofilnih reagenata. Posledica ovih osobina je sporija kinetika hidrolize Si-alkoksida. Prema Brinkeru i Schereru [111], silika hidrolizuje čak i u razblaženim kiselinama pošto atom Si karakteriše mali jonski radijus $r=0.42 \text{ \AA}$, tako da je do pH oblasti manje od 7, dominantna mononuklearna grupa Si (OH)₄. Iznad pH 7, dominiraju anjonske grupe pri čemu se hidroliza TEOS-a može predstaviti:



tako da je pri pH 12, za $x=1$, kao vrlo slaba kiselina, dominantna grupa Si(OH)₃⁻. Iznad pH 12, prisutna je SiO₂(OH)₂²⁻ grupa.

Do 1979 g. vladalo je verovanje da je geliranje monosilicijumove kiseline, posledica polimerizacije silike u SiO₂ lance koji se kasnije umražavaju. Iler [112] je utvrdio da ne postoji veza i analogija između polimerizovane monosilicijumove kiseline u vodenim rastvorima i kondenzacije tipa organskih polimera. Umesto ovoga, silicijumova kiselina polimerizuje u diskretne čestice. Prema Ileru polimerizacija prolazi kroz 3 stadijuma: polimerizacija monomera u obliku čestica, rast čestica, povezivanje čestica u lance, da bi kasnije dobili mrežu koja gelira u tečnoj sredini.

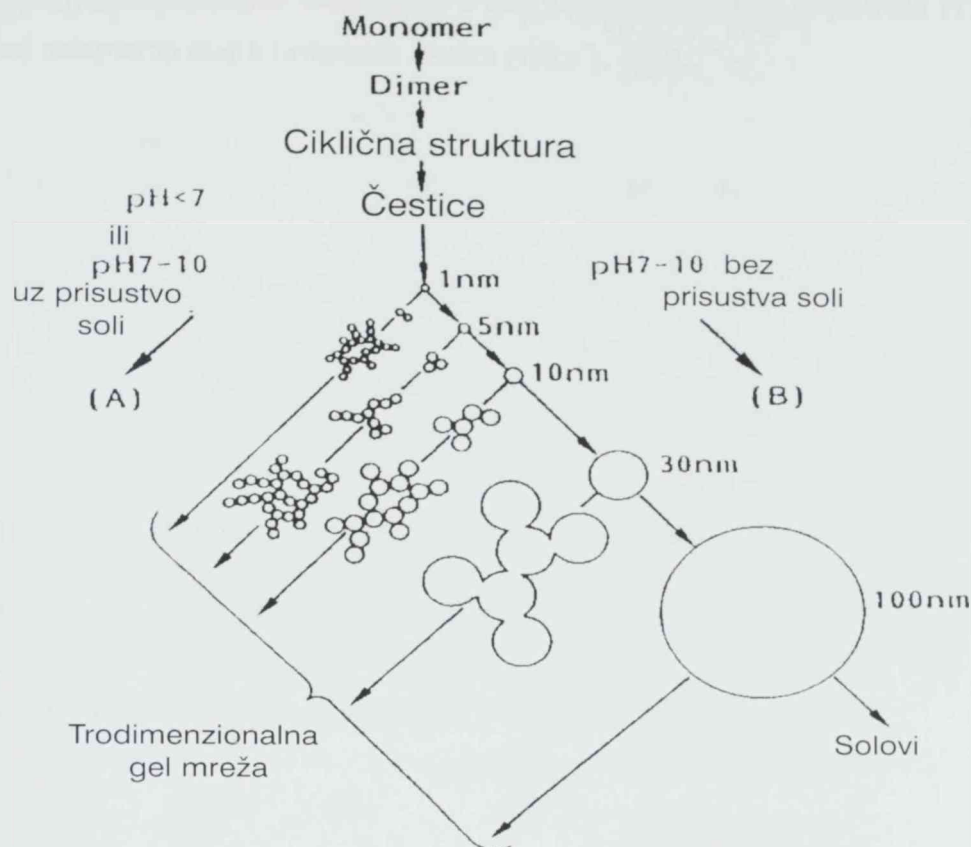
Knight i drugi [113] su proučavali koncentrovani rastvor kalijum silikata i identifikovali 12 silikatnih grupa (slika 1.15.). Kod označavanja Q_{xn}, exponent n označava broj povezanih kiseonika (- O-Si) sa centrima silicijuma, a indeks x označava broj silicijumovih atoma uključenih u silikatne grupe.



Slika 1.15. Silikatne grupe prisutne u vodenom rastvoru kalijumsilikata pri atomskom odnosu K: Si=1.0 i koncentraciji 1.4 M identifikovanih pomoću ^{29}Si NMR.

Prethodni rezultati potvrđuju Ilerovo gledište (slika 1.16.), da kondenzacija maksimizira broj Si-O-Si veza i minimizira broj hidroksilnih grupa preko unutrašnje kondenzacije. Na ovaj način obrazuju se prstenovi, na koji se nadovezuju monomeri, obrazujući na taj način trodimenzionalne čestice. Ove čestice kondenzuju u još kompaktnije stanje, pri čemu se OH grupe raspoređuju sa njihove vanjske strane. Prema Ileru, ove trodimenzionalne čestice imaju ulogu nukleusa. Daljnji rast se odvija prema Ostwaldovom mehanizmu ogrubljanja [111], pri čemu se broj čestica smanjuje, a njihova veličina povećava sa povećanjem njihove rastvorljivosti, tako da se na većim česticama talože i manje rastvorljivi nukleusi. Rast se zaustavlja, kada razlika u rastvorljivosti između najmanje i najveće čestice postigne vrednost od samo nekoliko ppm.

U slučaju povećane rastvorljivosti, rast se nastavlja do većih čestica na povišenim temperaturama, posebno iznad $\text{pH}=7$.

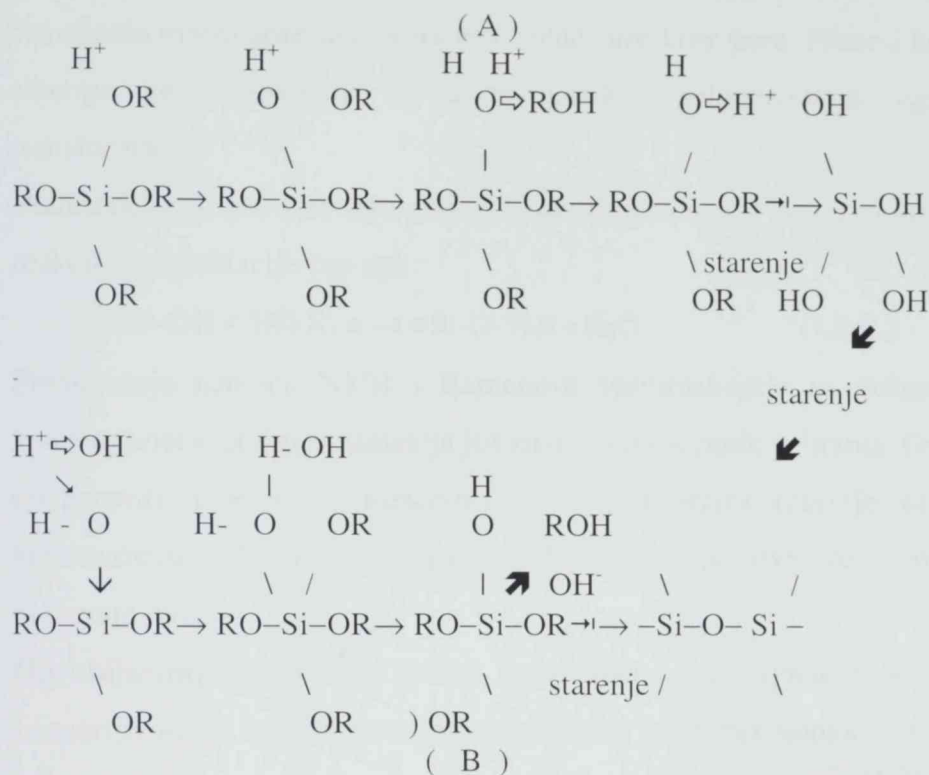


Slika 1.16. Polimerizacija vodenog rastvora silike. U baznoj sredini (B) veličina čestica raste, a smanjuje im se broj; u kiseloj sredini ili u prisustvu soli za flokulaciju (A), čestice obrazuju agregate u okviru trodimenzionalne mreže da bi na kraju gelirale.

Iler je polimerizacijske procese podelio u tri pH oblasti; $\text{pH} < 2$, $\text{pH} 2-7$, i $\text{pH} > 7$. Oblast za $\text{pH} 2$ je označena kao granica, pošto je to "tačka nultog naelektrisanja (PZC)", gde površina naelektrisanja ima vrednost nula, i ujedno predstavlja "izoelektričnu tačku (IEP)", gde je električna pokretljivost silika čestica isto nula. Obe vrednosti su prisutne u oblasti $\text{pH} 1 - 3$. Vrednost $\text{pH} 7$ predstavlja granicu, pošto i rastvorljivost silike i brzina agregacije imaju maksimum na $\text{pH} 7$ i pošto su silika čestice u znatno većoj meri jonizovane iznad $\text{pH} 7$, tako da se do rasta čestica dolazi preko agregacije ili geliranja.

Dodavanje fluornog jona F^- silika solu već u tragovima, smanjuje vreme geliranja, pri čemu se dobija gel sličan gelu dobivenom pri $\text{pH} > 2$ [111]. F^- i OH^- su slične veličine i imaju isti uticaj na reakcije polimerizacije, pri čemu ubrzavaju reakciju polimerizacije. U odsustvu fluornog jona, rastvorljivost silike u izrazito kiseljoj sredini ($\text{pH} < 2$) je veoma niska, tako da pri povećanoj kiselosti, pri čemu se pH rastvora kreće u oblasti ($\text{pH} 0-2$),

silikatne grupe ne mogu biti visoko jonizovane. Iz navedenih razloga, obrazovanje i segregacija primarnih čestica se odvijaju zajedno, tako da o grubljavanje neznatno doprinosi rastu, pošto čestice dostignu veličinu od 2 nm. U ovim uslovima, formirana gel mreža se sastoji od neizmerno malih primarnih čestica (slika 1. 16.).



Slika 1.17. Model reakcije hidrolize silicijumovog alkoksida u kiseljoj sredini(A),odnosno u baznoj sredini(B).

Yamane i drugi [105] i Yasumori i drugi [107], su proučavali hidrolitičke reakcije Si-alkoksida, pri različitim uslovima hidrolize pomoću metode rasipanja rendgenskih zraka pod malim uglom (SAXS-metode) i gasne hromatografije. Šematski reakcioni model zasnovan na istraživanjima i rezultatima koji su objavili Yasumori i saradnici [107] prikazan je na slici 1.17.

1.4.3.2 Starenje gela

Hemijske reakcije polimerizacije, koje dovode do geliranja, nastavljaju se i dalje nakon postizanja tačke geliranja, dovodeći do ojačavanja, očvršćavanja i skupljanja mreže. Prema Brinkeru i Schereru [111] procesi rastvaranja i reprecipitacije mogu doprineti ukрупnjavanju pora, dovodeći do razdvajanja faza u smešama čvrst-tečno, tečno-tečno i čvrsto-čvrsto. Ove promene imaju uticaj na procese sušenja i sinterovanja. Da bi se bolje razumele strukturne promene, koje se odvijaju u toku transformacije gela, potrebno je

razmotriti fenomene koji prethode geliranju. Prema Brinkeru i Schereru [111], geliranje predstavlja događaj, kada tečna faza odjednom gubi svoju tečljivost, da bi odmah potom prešla u elastičnu čvrstu fazu. Tačka gela predstavlja trenutak, kada se formirala poslednja veza u lancima, koji obrazuju napregnute klastere, koji se međusobno isprepliću u mrežu. Formirana mreža sprečava proticanje tečne faze kroz pore. Proces koji se odvija u toku starenja gela, podeljeni su u tri koraka: polimerizacija, ogrubljanje i fazne transformacije.

Polimerizacija pri starenju gela predstavlja povećanje povezanosti mreže kao posledica reakcija kondenzacije kao npr :



Proučavanja pomoću NMR i Ramanove spektroskopije su pokazala [115,116] da se kondenzacija silika gela nastavlja još znatno vreme posle geliranja. Ove promene na sobnoj temperaturi, protežu se mesecima, pri čemu brzina reakcije zavisi od temperature, koncentracije i pH vrednosti rastvora. Pri formiranju novih veza, ove reakcije ukrućuju i ojačavaju mrežu.

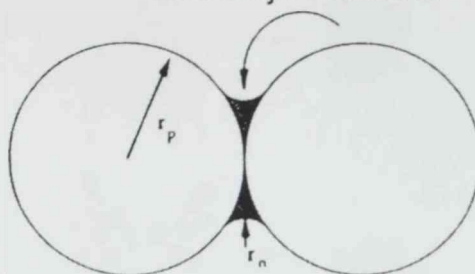
Ogrubljanje predstavlja proces rastvaranja i reprecipitacije, kao posledice razlike u rastvorljivosti, s , između površina sa različitim poluprečnikom krivine, r :

$$s = s_0 \exp \left(\frac{2\gamma_{\text{SL}} V_m}{R_g T r} \right) \dots \dots \dots (1.4.8.)$$

gde je, s_0 rastvorljivost čestica u čvrstoj fazi, γ_{SL} je specifična površinska energija čvrsto-tečno, V_m molarna zapremina čvrste faze, R_g gasna konstanta, T temperatura.

Na slici 1.18. dat je šematski prikaz srašćivanja dve čestice u toku procesa ogrubljanja. Kao što se sa slike vidi, čestice imaju pozitivan radijus krivine ($r > 0$), tako da su one više rastvorljive od ravnih ploča od istog materijala. Nadalje manje čestice se rastvaraju, a rastvorene čestice se talože na veće čestice. Rascep i vrat između čestica imaju negativni radijus ($r < 0$), tako da je njihova rastvorljivost posebno niska, te usled toga na tim mestima dolazi do akumulacije rastvorenih čestica. Rezultat ovog rastvaranja i reprecipitacije je smanjenje krivine vrata čvrste faze, pri čemu male čestice nestaju, a male pore se popunjavaju, tako da se oblast između površina smanjuje, a prosečna veličina pora raste. Ove promene ne dovode do skupljanja, pošto se centri čestica ne pomeraju jedan prema drugom. Ova strukturna transformacija gela u toku starenja dovodi do prevođenja obrazovanih lanaca u vlaknaste strukture (slika 1.19.b). Ekstremni slučaj ovog mehanizma je potpuno rastvaranje mreže gela i ponovno obrazovanje sola [111]

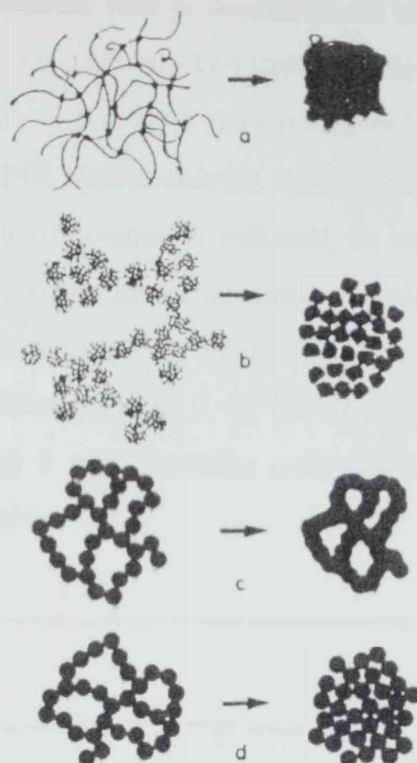
Taloženje na vratu



Slika.1.18. Prikaz pozitivnog i negativnog radijusa krivine dve čestice u toku starenja gela. Radijus vrata, r_n , je negativan pošto je centar krivine izvan oblasti koju zauzima čvrsta faza. Radijus čestice, r_p , je pozitivan. Materijal sa površina sa pozitivnim radijusom nastoji da se rastvori, da bi se zatim taložio u područja sa negativno krivinom.

Rast vrata dovodi do ojačavanja mreže. Na brzinu ojačavanja utiču isti faktori koji i utiču i na rastvorljivost: temperatura, pH, koncentracija i tip rastvarača. Vrednost skupljanja do koje se dolazi tokom sušenja, zavisi od krutosti mreže[111], kao što se to može videti sa sl.1.19. Ako je gel stario u uslovima visoke rastvorljivosti, mreža se mora odupreti pritisku koji prouzrokuju kapilarne sile prilikom sušenja.

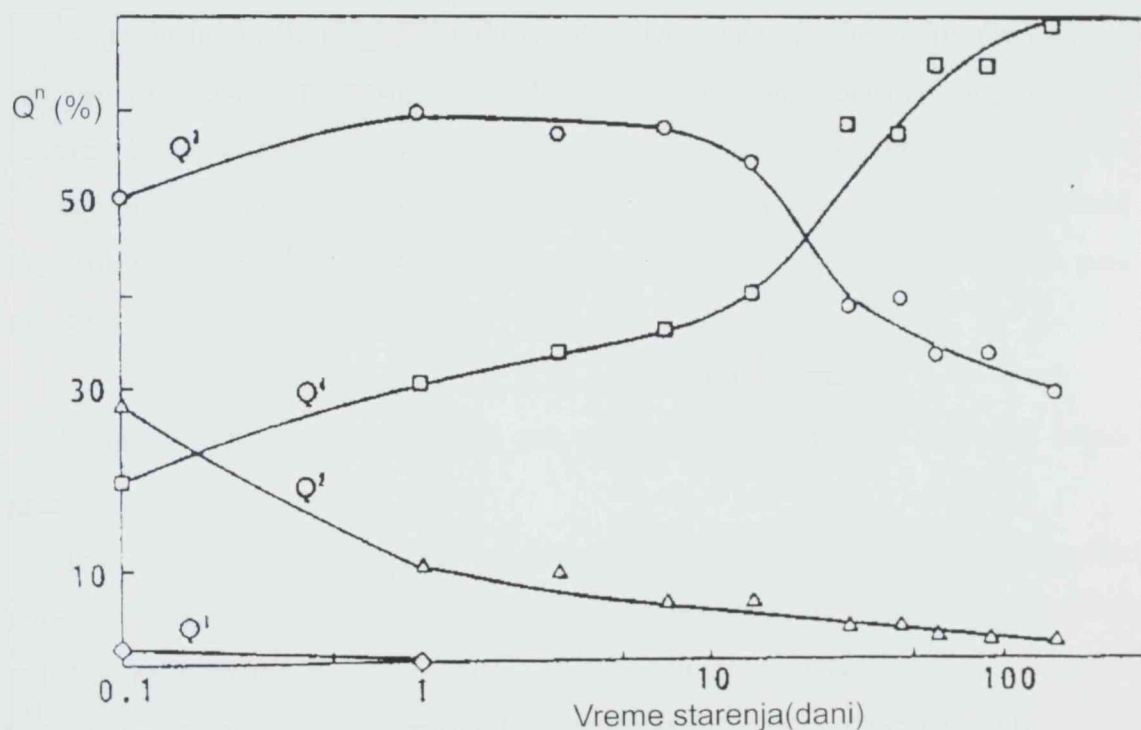
Nekoliko tipova faznih transformacija pojavljuju se u toku starenja gela. Primer je mikrosinerzis, kada se tečna faza odvaja od čvrste na lokalnoj skali. Takođe je moguće odvajanje tečne faze u dve ili više faza. Npr. u slučaju bazno katalizovane hidrolize silicijum alkoksida, moguće je izolovati oblast neproreagovanih alkoksida. Starenje takođe može dovesti do kristalizacije kao u slučaju precipitacije nitratnih kristala alumine gela iz $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Mnogi gelovi i precipitati hidrolizovanih oksida, su prilikom nastajanja nekristalni, međutim prilikom starenja rastvora dolazi do reorganizacije strukture pri rastvaranju i reprecipitaciji, da bi se na kraju procesa dobio kristalni produkt.



Slika 1.19. Šematski prikaz desikacije gela za a.) kiselo-katalizovan, b) bazno-katalizovan, i čestice silika gela koje su starile u uslovima visoke (c) ili niske (d) rastvorljivosti [108]

Aoki i drugi [117] su preko ^{29}Si i ^{27}Al NMR spektroskopije ispitivali lokalnu strukturu oko silicijumovih i aluminijumovih atoma u rastvoru koji je stario različito vreme. Uočili su, da polimerizacija SiO_4 tetraedara napreduje sa vremenom starenja. U uslovima koji favorizuju polimerizaciju SiO_2 dobijeni su znatno ukupljeni SiO_4 tetraedri. Na lokalnoj strukturi oktaedarski koordinisanih Al atoma su uočili male promene, pa zaključuju da polimerizacija SiO_4 utiče na multizaciju. Isti autori su kontrolu uslova starenja, za najpovoljnije procesiranje mulita, obezbedili korišćenjem smeše TEOS-a i rastvora Al-nitrata, pripremljenih na molekularnoj skali. U toku eksperimenata su uočili, da se spinelna faza obrazuje iz gelova, koji su brzo gelirali (manje od 1 dana pri sobnoj temperaturi i pri dodavanju veće količine vode) [119]. Međutim, trajanje starenja gela je teško u potpunosti kontrolisati, pošto se ono menja, ne samo zbog uslova hidrolize, već i zbog brzog isparavanja rastvarača. Sprej piroliza [40] ovakvih rastvora, je pogodniji metod za postizanje direktne multizacije iz nekristalnog stanja od postupka spore hidrolize za dobijanje homogenih i na molekularnom nivou mešanja mulitnih prekursora. Prethodna konstatacija je potvrđena ispitivanjima pomoću transmisiona elektronske mikroskopije (TEM) i rendgenostrukturne analize (XRD) [117], korišćenjem Rietveldove metode.

Prilikom ispitivanja, pored mulitne faze je detektovana i vrlo mala količina spinelne faze kod SH metode (spora hidroliza), ali zato kod uzorka dobijenog postupkom sprej pirolize, sem mulita nije detektovana ni najmanja količina spinelne faze. Prethodno ispitivanje lokalne strukture pomoću NMR spektroskopije, Aoki i drugi[119] su proširili sa SAXS i XRD ispitivanjima. Rezultati ispitivanja su pokazali, da se sa vremenom starenja spektri menjaju, pri čemu intenzitet manje kondenzovanih silanolnih grupa Q_2 i Q_3 opada, dok intenzitet najviše kondenzovane grupe Q_4 raste. Hidroliza TEOS-a u ovim rastvorima je bila vrlo brza (27 mol H_2O/mol TEOS), pa pik Q_0 nije registrovan čak ni u slučaju starenja uzorka u toku samo 2 sata. Površine ovih pikova su posebno proračunate na osnovu Lorencove funkcije (slika 1.20) .



Slika 1.20. Zavisnost udela silanolnih grupa od vremena starenja[119] .

Na slici 1.20. su prikazane promene količine nastalih silanolnih grupa u zavisnosti od vremena starenja. Vrlo mala količina Q_1 je registrovana u uzorku koji je stario 2.4 sata, pri čemu je već nakon 1 dan količina Q_1 monomera potpuno nestala.²⁹Al NMR ispitivanja su pokazala, da bez obzira na vreme starenja, Al jon egzistira u rastvoru u oktaedarskoj koordinaciji, pri čemu Al atomi formiraju izolovani $Al(OH)_6$ jon i nikada ne pokazuju

direktnu interakciju sa polimerizovanim SiO_2 reaktantima, čak ni u dužem toku vremena starenja.

1.4.3.3. Sušenje gela

Sušenje gela predstavlja uklanjanje tečnosti iz pora. Prema Schereru [120], uklanjanje tečnosti u toku sol- gel procesiranja prouzrokuje velike teškoće, pošto se gel tokom sušenja napreže, da bi krajnja posledica u slučaju nekontrolisanog sušenja, bilo naprsnuće uzorka. Da bi se izbegao lom gela koji se suši, zahteva se vrlo spora brzina sušenja. Prema Zaryckom [121] proces sušenja poroznog gela može se podeliti u nekoliko faza. U samom početku sušenja, dolazi do skupljanja kao posledica uklanjanja vode. Druga faza počinje kada usled skupljanja dolazi do ojačavanja uzorka, tako da dolazi do zarobljavanja tečnosti u unutrašnjosti uzorka, dok na površini uzorka ostaju pore zauzete vazduhom. Kada vazduh napušta poru, uspostavlja se kontinualni tečni film, koji omogućuje tečenje prema spoljnoj površini. U slučaju da tečnost ostane izolovana u uzorku, sušenje se može odvijati preko isparavanja tečnosti iz uzorka i difuzije pare u uzorku. Ovaj proces opisuje j-na (1.4.9.)

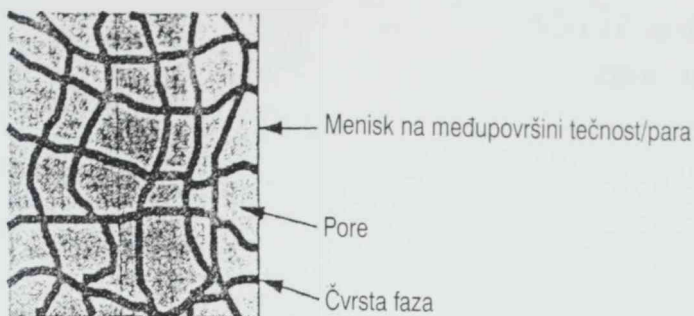
$$J = D/\eta_L \Delta P \dots \dots \dots (1.4.9.)$$

gde je J- fluks fluida, D- propustljivost gela po jedinici površine, η_L - viskozitet tečnosti, ΔP - razlika pritisaka u tečnosti.

Transport tečne faze je značajan i kod ostalih metoda keramičkog procesiranja (livenje u kalupe, sagorevanje veziva, sinterovanje u prisustvu tečne faze i sušenje glinenih materijala). Principi tečenja u poroznoj sredini su dobro proučeni u poslednjih 70-tak godina. U većini slučajeva za prolazak tečnosti kroz porozni materijal, odgovoran je gradijent pritiska. Pored mogućnosti tečenja kroz porozni materijal, gradijent pritiska prozrokuje i deformaciju čvrste mreže, koja je u većini slučajeva prisutna kod gela i dilataciju pora kroz koje se tečna faza kreće. Prikaz stanja prema Schereru [120], kroz koja prolazi gel u toku sušenja data su na slici 1.21.

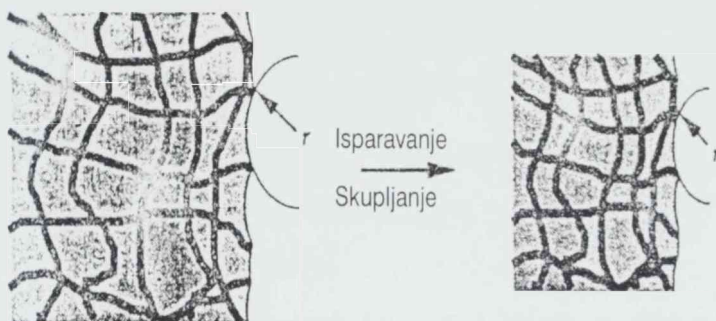
FAZE SUŠENJA

a) Početno stanje

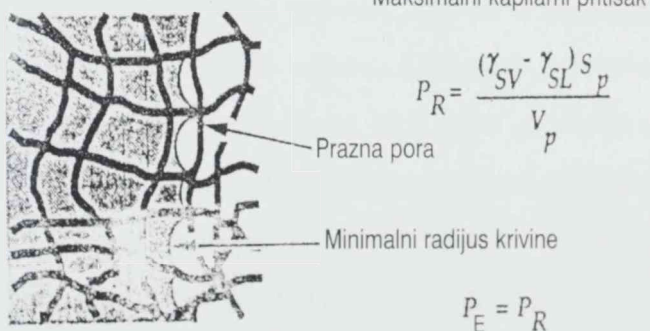


b) Period konstantne brzine
Pritisak na spoljnoj površini tečnosti:

$$P_E = \frac{2(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{r}$$



c) Period opadajuće brzine



Slika 1.21. Šematski prikaz procesa sušenja; (A) pre početka isparavanja, (B) u tečnoj fazi, (C) u toku perioda opadajuće brzine sušenja. Crnom konturom je označena mreža čvrste faze, a osenčena površina predstavlja tečnu fazu koja ispunjava pore.

Sa slike 1.21. se uočava, da je pre početka isparavanja menisk je ravan. U toku sušenja, u tečnoj fazi nastaju kapilarni naponi prouzrokovani istežanjem, koji sprečavaju

izlaženje čvrste faze, tako da se mreža ponovo vraća u oblast tečne faze. U početku je mreža toliko pokretljiva, da je potreban samo mali napon da mrežu drži potopljen u tečnu fazu, tako da je napon u tečnoj fazi mali, a radijus meniska koji se obrazuje između tečne faze i pare, velik. Pošto se mreža ojačava, naponi rastu i na kritičnoj tački (kraj konstantne brzine sušenja), radijus meniska opada do vrednosti prečnika pora. U toku perioda opadajuće brzine sušenja tečna faza izlazi iz gela.

U objašnjenju fenomena, koji se odvijaju u toku transporta tečne faze kroz poroznu čvrstu fazu koristiće se model elastičnog gela(slika 1.22.).

Scherer[120] je za tumačenje fenomena koji prouzrokuju naprezanje u gelu, koristio model elastičnog gela. Polazna pretpostavka u tumačenju ovog modela bila je da čvrsta faza gela je elastična. Prema ovom modelu, kada se u porama gela obrazuje menisk tečnost-para, na spoljašnjoj strani tečnosti se obrazuje napon istezanja, koji izaziva skupljanje čvrste faze. Sa dijagrama na slici 1.22 se uočava da je napon u gelu normalizovan preko kapilarnog pritiska P_R (maksimalna vrednost kapilarnog pritiska u tečnosti), a vreme preko τ , gde je τ dato jednačinom:

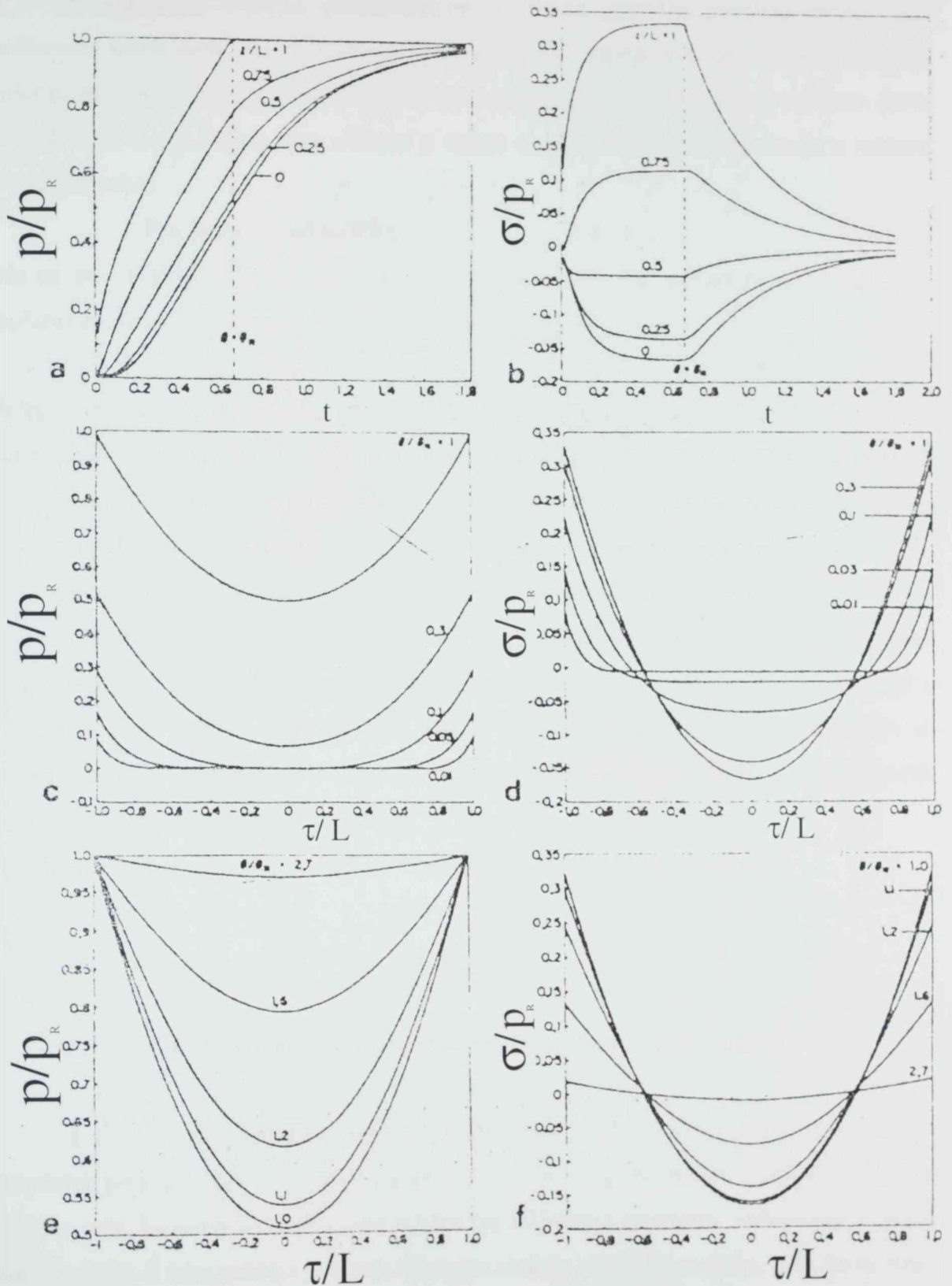
$$\tau = L^2 \eta_L / DK \dots \dots \dots (1.4.10.)$$

gde je K - zapreminski moduo elastičnosti gela, K - koeficijent difuznosti, L - fluks tečne faze, η_L - viskozitet tečne faze.

U slučaju kad je pritisak u tečnosti uniformno raspoređen, obrazovana mreža u gelu se nalazi pod uticajem hidrostatičkog pritiska, tako da je rizik za lom smanjen. Međutim, zbog male propustljivosti mreže gela, naponi u tečnosti, u blizini suvih površina, postaju veći, što dovodi do različitih naprezanja, koja opet prouzrokuju lom. Najveći napon, odnosno najveća verovatnoća za pojavu loma, javlja se onda kada skupljanje prestane i kada menisk počinje da se smanjuje u samom uzorku. Naprezanje u mreži, dato preko izraza (1.4.12.) se smanjuje, zbog povećanja propustljivosti u mreži gela ili zbog smanjenja kapilarnog pritiska.

$$\sigma = \alpha^2 P_R \dots \dots \dots (1.4.12.)$$

gde σ predstavlja naprezanje u gelu, α - koeficijent dilatacije, P_R – maksimalna vrednost kapilarnog pritiska u tečnoj fazi.



Slika 1.22. Naprezanja u ploči elastičnog gela tokom sušenja[120]

Prema ovom modelu, pretpostavljeno je da se granična površina tečnost-para uniformno kreće kroz gel. Takođe je pokazano da je napon, koji je nastao u gelu pri sušenju, proporcionalan brzini sušenja. U toku sušenja gela, pri isparavanju tečnosti, pošto menisk ulazi u gel, napon pare tečnosti p opada sa porastom napona istezanja u tečnosti prema jednačini:

$$P = p_0 \exp(-pVm/RT) \dots \dots \dots (1.4.11.)$$

gde su: p_0 - ravnotežni napon pare (kada je granična površina tečnost-para ravna), Vm - molarna zapremina, R -idealna gasna konstanta, T -temperatura

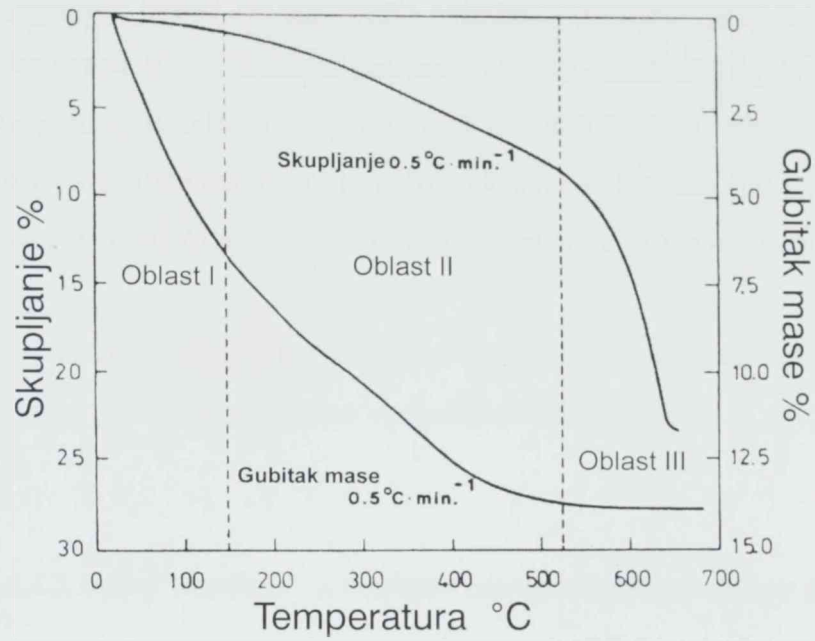
Prilikom formiranja meniska u gelu, napon istezanja opada, tako da za $t/\tau > 2$ (sl.1.22) čvrsta faza se uniformno skuplja pod uticajem kapilarnog pritiska p_R . Pošto se menisk tečnost-para pomera na stranu gela, spoljašnja oblast se oslobađa dejstva kapilarnog pritiska i gel se širi. Po Schereru, to širenje SiO_2 gela u kasnom stadijumu iznosi 1, 2 %. Ovaj model naprezanja gela u toku sušenja, predpostavlja da u suvom gelu može biti prisutan gradijent poroznosti, koji zavisi od koeficijenta linearnog širenja α i promene viskoziteta u toku sušenja. U prikazanom modelu, nije uzeta u obzir difuzija tečnosti u pore. Ako pore sadrže smešu tečnosti, napon pare dobija drugačiji značaj, obzirom na različitu isparljivost tečnosti. U tom slučaju skupljanje gela može biti mnogo uniformnije nego kada je prisutna samo jedna tečnost

Isti faktori utiču na stepen uvijanja uzoraka, tako da se oni suše neuniformno.

1.4.3.4. Fazne promene pri zagrevanja alumosilikatnog gela

Fazne promene prilikom starenja gela imaju značajan uticaj na proces sušenja. Kapilarni pritisak, koji se razvija u toku sušenja, je proporcionalan međupovršinama u samom gelu. Ukoliko se te površine u toku ogrubljanja smanjuju, maksimalni pritisak koji se stvara u toku sušenja je manji. U ovom slučaju mreža se ojačava, tako da se može bolje odupreti kapilarnim silama. Struktura gela takođe utiče na ponašanje prilikom sinterovanja, pošto proces densifikacije upravo pokreće razlika međupovršinskih energija. Kristalni gelovi sinteruju mnogo sporije nego nekristalni gelovi istog sastava, tako da fazne transformacije za vreme starenja su vrlo značajne za densifikaciju u toku transformacije gela

u mulit. Najočiglednija promena, koja se javlja u toku zagrevanja nekristalnog gela je skupljanje. Na slici 1.23. je prikazana tipična kriva skupljanja za višekomponentni gel u toku zagrevanja (brzina podizanja temperature $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$)[122]. Kriva skupljanja je podeljena u 3 oblasti:



Slika 1.23. Zavisnost linearnog skupljanja i gubitka mase od temperature kod višekomponentnog kserogela [119]

U **I oblasti**, do $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, prema DTA i TG ispitivanjima, gubitak težine koji odgovara endotermu do $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ je povezan sa malim skupljanjem, zbog desorpcije fizički adsorbovane vode i alkohola iz pora gela. Reakcija kondenzacije, koja se javlja iznad $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ pa sve do $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, prouzrokuje dalje povećanje površinske energije gela. Kombinovana IR i TG ispitivanja od strane Orgaza i Rawsona[123], su pokazala da količina molekulski vezane vode kod gela dobijenog sporom hidrolizom je u korelaciji sa površinom silanolnih grupa, koje u toku termičke obrade ostaju u gelu sve do $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ovaj rezultat ukazuje na činjenicu, da je molekulski adsorbovana voda prvenstveno vezana na površine koje zauzimaju silanolna mesta. Prema Brinkeru [124], malo skupljanje u ovoj oblasti, povezano sa gubitkom mase, je rezultat povećanja površinske energije usled desorpcije vode ili alkohola. Rezultujuća linearna deformacija se može prikazati preko izraza [122] :

$$\varepsilon = (1-\nu) S \rho_s \Delta \gamma / E \dots \dots \dots (1.4.13.)$$

gde je S - specifična površina, ρ_s – skeletna gustina, $\Delta\gamma$ - promena specifične površinske energije, ν i E su Poasonov odnos i Jangov modul.

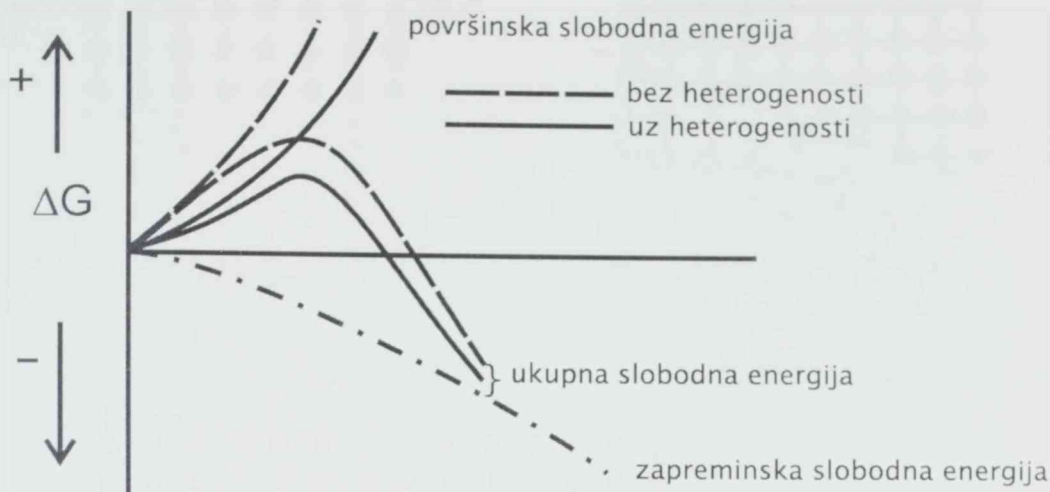
U temperaturnoj **oblasti II**, od 200 – 600 °C, značajno je izražen veliki gubitak mase, nastao zbog uklanjanja vode, reakcijama polikondenzacije i oksidacije preostalog ugljenika. Pored gubitka mase i skupljanje je značajno izraženo u ovoj oblasti. Oksidacijom ugljenika dolazi do povećanja specifične površine gela, a istovremeno se smanjuje gustina čvrste faze i skeletna gustina. Pošto se oksidacija ugljenika završava na 300 °C, povećanje gustine gela na temperaturi od 300-400 °C, kao i skupljanje i smanjenje mase gela ukazuje na prisutnost reakcije polikondenzacije. Između 400-600 °C, dolazi do naglog povećanja gustine čvrste faze i naglog skupljanja, što nije pratilo odgovarajući gubitak mase.

U **III- ojoj oblasti**, kojoj odgovara temperaturni interval od 600 °C pa do početka sinterovanja skupljanje se odvija zajedno sa malim gubitkom mase.

1.4.3.5. Uticaj "seeding"- a na fazne transformacije mulitnog gela

Pored mogućnosti da se preko procesnih promenljivih i primesa utiče na temperaturu nastanka mulita, jedan od mogućih puteva koji takođe utiče na promenu temperature nastanka mulita, predstavlja "seeding" proces. Za bolje razumevanje "seeding" procesa nastanka mulita, potrebno je prikazati procese heterogene nukleacije, koji čine njegovu osnovu. Poznato je da se većina faznih transformacija u području keramike, pojavljuje u toku procesa nukleacije i rasta. Nukleacija obuhvata skup statistički raspoređenih atoma koji formiraju embrionalne klustere, čiji je sastav i struktura virtualno neograničena.

Poznato je [114] da unošenje stranih čestica, u jedan homogeni sistem, prouzrokuje fazne transformacije i reakcije unutar sistema, pre svega reakcije kondenzacije i kristalizacije. Heterogena nukleacija zahteva prisustvo stranog tela ili nosača na kojemu se mogu formirati stabilni kristalni nukleusi. Generalno posmatrano, heterogena nukleacija omogućuje smanjenje visoke površinske energije, prisutne kod nosača ili uključka stranog tela, koja se ostvaruje formiranjem međupovršine nosač-nukleus. Ovo smanjivanje ukupne površinske energije, doprinosi stvaranju nukleacione barijere, kao što je to prikazano na slici 1.24.



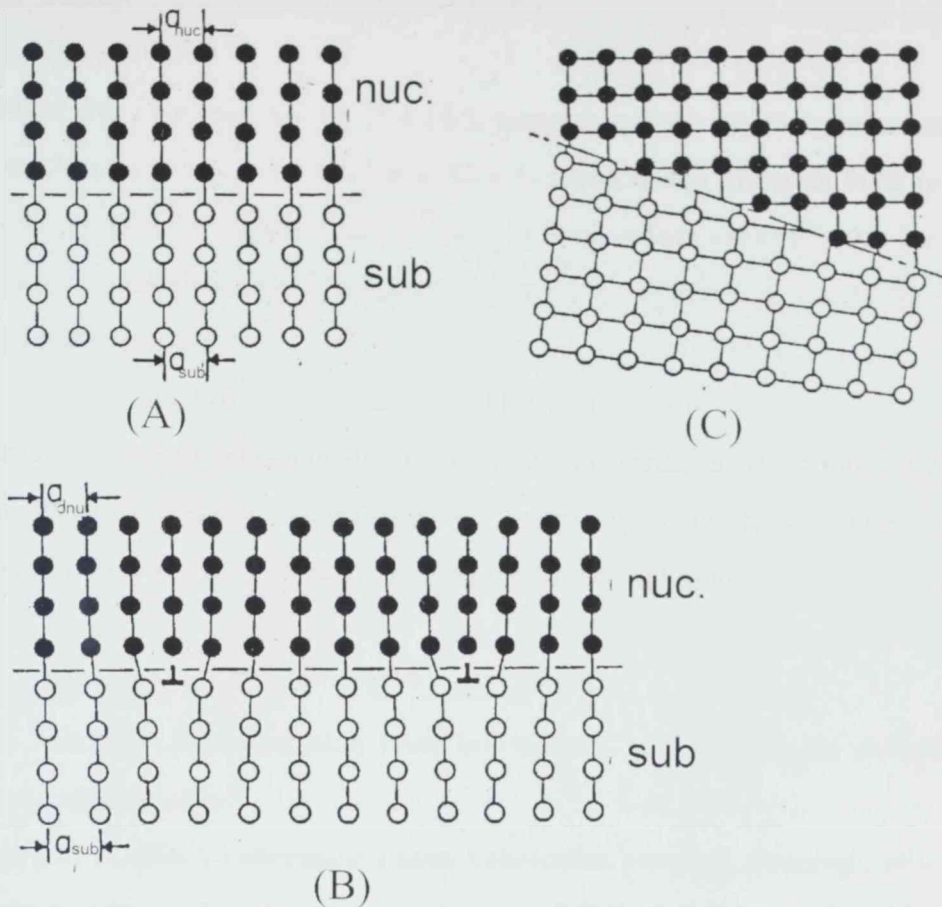
Slika 1.24 Uticaj heterogene nukleacije na promenu slobodne energije sistema nukleus-uključak (nosač)

U sistemu koji obrazuje tečna faza [114], porast površinske energije zavisi od relativne međupovršinske energije, formirane sa strane sledećih faza: nosač-tečna faza, nosač-nukleus, tečna faza-nukleus. Heterogene površine utiču na promenu zapreminske slobodne energije pri rastu nukleusa, promena dovodi do deformacije rešetke na međupovršini nosač-nukleus. Stepennepodudaranosti rešetke, na međupovršini nukleusa i nosača, može se uravnotežiti, pri čemu rastuća naprezanja, dovode do povećanja zapreminske slobodne energije prema izrazu:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 [\Delta G_v + \chi] + 4\pi r^2 [\gamma_{CL} + \gamma_{SC} - \gamma_{SL}] \dots\dots\dots(1.4.14.)$$

gde je ΔG -ukupna promena slobodne energije, r -poluprečnik nukleusa, ΔG_v - promena zapreminske slobodne energije, χ - faktor deformacije rešetke, dok γ_{CL} predstavlja međupovršinsku energiju između nukleusa i tečne faze, γ_{SC} predstavlja međupovršinsku energiju između nukleusa i nosača, a γ_{SL} predstavlja međupovršinsku energiju između nosača i tečne faze.

Kristalografska struktura heterogene površine je kritični faktor u kontrolisanju heterogene nukleacije. Stepennepodudaranosti rešetke, između dve kristalne površine sa jedne strane i površine između nosača i faze koja nukleše sa druge strane, određuje strukturu međupovršine na kojoj se odvija heterogena nukleacija (slika 1.25.).



Slika 1.25. Prikaz međupovršina između nosača (sub.) i faze koja nukleše (nuc.) u slučaju (A) koherentne međupovršine bez naprezanja, (B) semi-koherentne međupovršine, (C) inkoherentne međupovršine [114].

Prema Hullingu i Messingu [114] u jednoj koherentnoj međupovršini (slika 1.25.A), ravni koju čine atomi kao konstitutivni delovi rešetke, su kontinualno raspoređene uzduž međupovršine, koja odvaja nosač i fazu koja nukleše. Između dve površine se uspostavlja sredenost prema slici 1.25A. U ovako uređenom sistemu, dobija se relativno mala vrednost međupovršinske energije. U slučaju kada se ovako idealno uređenje, između dve površine ne može postići, dolazi do izvesnog naprezanja u rešetkama. Semi-koherentne međupovršine (slika 1.25B) se u tom slučaju sastoje od oblasti koje se nalaze pod naprezanjem, povezanim sa linijskim dislokacijama. Energija elastičnog naprezanja i energija linijskih dislokacija, značajno povećavaju međupovršinsku energiju do vrednosti od stotinu erg/cm^2 . U slučaju kada razlika u kristalografskim ravnima (slika 1.25C), prouzrokuje veliki stepen neuređenosti, naprezanja u rešeci se ne mogu prilagoditi rasporedu dve površine, koje učestvuju u heterogenoj nukleaciji. Visoko neuređena

inkohherentna međupovršina (slika 1.25C), rezultuje u površinskoj energiji od hiljadu erg/cm^2 .

Sa slike 1.24. i na osnovu j.ne (1.4.14.), jasno se uočava da energetska barijera za heterogenu nukleaciju u rastvoru i kod reakcija u čvrstom stanju, treba da bude usklađena sa kristalografskim podudaranjem između nosača i kristalne faze koja nukleiše. Povezanost između rešetki, koje čine međupovršinu, na kojoj se odvija heterogena nukleacija, može se kvantifikovati preko izraza:

$$\chi = E \delta^2 \dots\dots\dots(1.4.15.)$$

gde E-predstavlja modul elastičnosti formiranog nukleusa, a δ - predstavlja stepen neuređenosti između nosača i nukleusa, pri čemu se δ izražava preko rastojanja međuatomskih ravni kod jedinične ćelije nosača i jedinične ćelije nukleusa.

$$\delta = (a_0^{\text{sub}} - a_0^{\text{nuc}}) / a_0^{\text{sub}} \dots\dots\dots(1.4.16.)$$

gde je a_0^{sub} - rastojanje međuatomskih ravni kod nosača, a_0^{nuc} - rastojanje međuatomskih ravni kod faze koja nukleiše.

Prema j-ni (1.4.16.), koherentne i semi koherentne površine, formiraju se u sistemu sa malom vrednošću za δ , pri čemu za obrazovanje visokokohherentnih međupovršina između nosača i nukleusa potrebno je da je $\delta < 0.15$. Kada δ postiže vrednost 0, kao što je to u slučaju kada se u sistem uvode "seed" čestice odabrane faze, formiraće se koherentna međupovršina, a razvijanje nove kristalne faze odvijaće se sa velikim smanjenjem nukleacione barijere. Nukleacija produkata faze, koja nukleiše (nuc.) na stranom uključku (sub.) naziva se heteroepitaktička nukleacija, za razliku od homoepitaktičke nukleacije (homoepitaksija) gde su i faza koja nukleiše i nosač na kojemu faza nukleiše iste kristalne vrste.

Hulling i Messing [110] su proučavali dobijanje sol-gel mulita sa "seed"-om, zrnima submikronskih veličina, koja pri sinterovanju obezbeđuju visoku gustinu i potpunu mikrostrukturnu homogenost. U toku procesiranja, ovi autori su koristili kombinaciju polimernog i koloidnog načina procesiranja mulita. Obrazovani hibridni gel, predstavlja kombinaciju polimernog sola, koji sadrži klice koje prethode stvaranju mulita i to kohidrolizom na molekulskom nivou (silika i alumina prekursori) i koloidnog bemit-silika sola, koji takođe prethodi stvaranju mulita pri čemu je skala mešanja za nekoliko desetina puta veća u odnosu na polimernu tehniku dobijanja mulita.

Razlika u kinetici transformacije, kod navedena dva sistema, obezbeđuje kristalizaciju već na samom početku polimernog procesiranja i to na mestima mulitnih nukleusa. Daljim zagrevanjem, dolazi do densifikacije koloidnog gela, koji naknadno nukleuše na novonastalim mulitnim nukleusima. Povećanje broja nukleusa, koje se postiže uvođenjem većeg broja "seed" čestica u polaznu smešu, omogućuje da mulit kristališe pri uslovima gde je prisutan transport polaznih reaktanata kroz nekristalnu matricu na kraćem rastojanju, čime se postiže niža temperatura kristalizacije.

Povezanost između sadržaja polimernog gela i količine nukleusa u hibridnom gelu, zasnovana je na fenomenu homoepitaksije, gde je aktivaciona energija za nukleaciju datog kristala značajno smanjena u prisustvu površine istog kristala, koji već postoji u polaznoj smeši. U razmatranom slučaju, matrica na kojoj će se razviti mulit, kristališe iz polimernog gela pri čemu dozvoljava kristalizaciju većeg dela koloidnih komponenti, koje su obrazovane pri nastajanju samih mulitnih nukleusa.

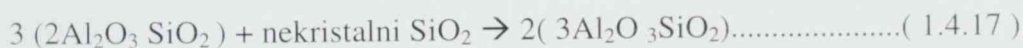
1.4.3.6. Mehanizam obrazovanja mulita u toku sol-gel procesiranja

U ovom poglavlju biće prikazan mehanizam dobijanja mulita u sol-gel procesu. U svom radu Low i McPherson [125], su prikazali mehanizam nastanka mulita iz alumosilikatnog gela. Prema istim autorima [125], transformaciju od mulitnog gela do mulita, moguće je ostvariti ili direktno na temperaturi, $T=1000^{\circ}\text{C}$ ili preko spinelne forme koja se prvo pojavljuje na 1000°C , da bi daljom ravnotežnom termičkom obradom, na istoj temperaturi nastao mulit. Transformacija od spinela do (2:1) mulita je postepen i kontinualan proces, zbog značajne sličnosti u sastavu i strukturi obe faze. Prema modelu, koji su pretpostavili isti autori [125], kubni Al-Si spinel se može predstaviti formulom:



Na osnovu ^{27}Al MASNMR ispitivanja, je utvrđeno da se sadržaj tetraedarski koordiniranog Al katjona povećava, počevši od spinela (< 25 mas. %) pa do (2:1) oblika mulita (58.3 %). Ovaj proces je moguće ostvariti jedino ako se oktaedarski koordinirani Al katjoni pomeraju u tetraedarska mesta. Dobijanje (3:2) mulita iz (2:1) mulita je mnogo komplikovaniji proces nego preraspodela Al katjona iz oktaedarske u tetraedarsku koordinaciju, pošto ova dva oblika mulita imaju različiti sastav, različite zapremine jediničnih ćelija i različitu koncentraciju kristalnih defekata. Prema Cameronu [126] i Sadangi i drugima [27], posledica procesa sređivanja vakansi u jediničnoj ćeliji mulita je

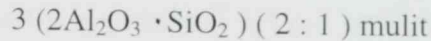
pojava super refleksija. Mulit (2:1), prema prethodno navedenom, pokazuje veći stepen sredečnosti u odnosu na ravnotežni (3:2) mulit, što su potvrdili i rezultati ^{27}Al MASNMR analize [127] mulitnog gela termički obrađenog na temperaturama većim od 1000°C . U tom radu je pokazano, da u toku termičke obrade na 500°C dolazi do delimične zamene oktaedarski koordiniranog Al katjona tetraedarski koordiniranim Al katjonom. Takođe je uočeno, da u visoko kristalnom mulitnom gelu, koji prethodi stvaranju mulita nakon termičke obrade na 1380°C , prisutan veći stepen neuređenosti nego u slučaju mulita, koji je nastao iz slabo kristalnog mulitnog gela, a koji je termički obrađen na nižoj temperaturi. Rezultati dimenzionih ispitivanja jedinične ćelije su pokazali, da (3:2) mulit ima manju jediničnu ćeliju od (2:1) mulita, što prema McPhersonu opet ukazuje na činjenicu da je došlo do međusobne zamene Al i Si katjona. Ovu konstataciju objašnjava činjenica, da zamena Si^{tetr} sa Al^{tetr} dovodi do skraćivanja jedinične ćelije (3:2) mulita, što potvrđuje poznatu činjenicu da su tetraedarska mesta uvek manja od oktaedarskih mesta. Termička obrada na visokim temperaturama i relativno dugo ravnotežno zagrevanje, imaju znatan doprinos ubrzavanju procesa zamene Al i Si katjona. Isti autor je pošao od pretpostavke, da su joni Si i kiseonika, proizvod egzotermne reakcije, kojoj je bio izložen nekristalni SiO_2 na temperaturi od 970°C . Prema gore navedenom procesu susstitucije, do stvaranja jedne vakanse dolazi, kada se dva katjona Al, zamene sa dva Si katjona. Kiseonikove vakanse imaju vrlo važnu ulogu u toku procesa transformacije (2:1) mulita u (3:2) mulit. U toku ovog procesa moguća su dva mehanizma:



Proučavanja mikrostrukture termički obradjenih mulitnih gelova, su pokazala da se na datoj temperaturi (1250°C), pored (3:1) mulita pojavljuje i korund u vrlo malim količinama, što može biti pre rezultat nehomogenosti u gelu, nego posledica date reakcije (1.4.18.). Kompletna transformacija mulitnog gela u kristalni mulit, data je preko sledeće reakcione šeme:



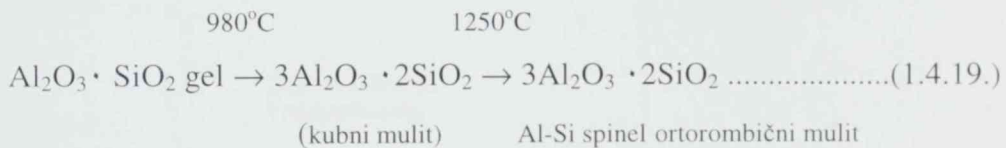
↓ sređivanje



↓ + nekristalni $\text{SiO}_2 - \Delta H$

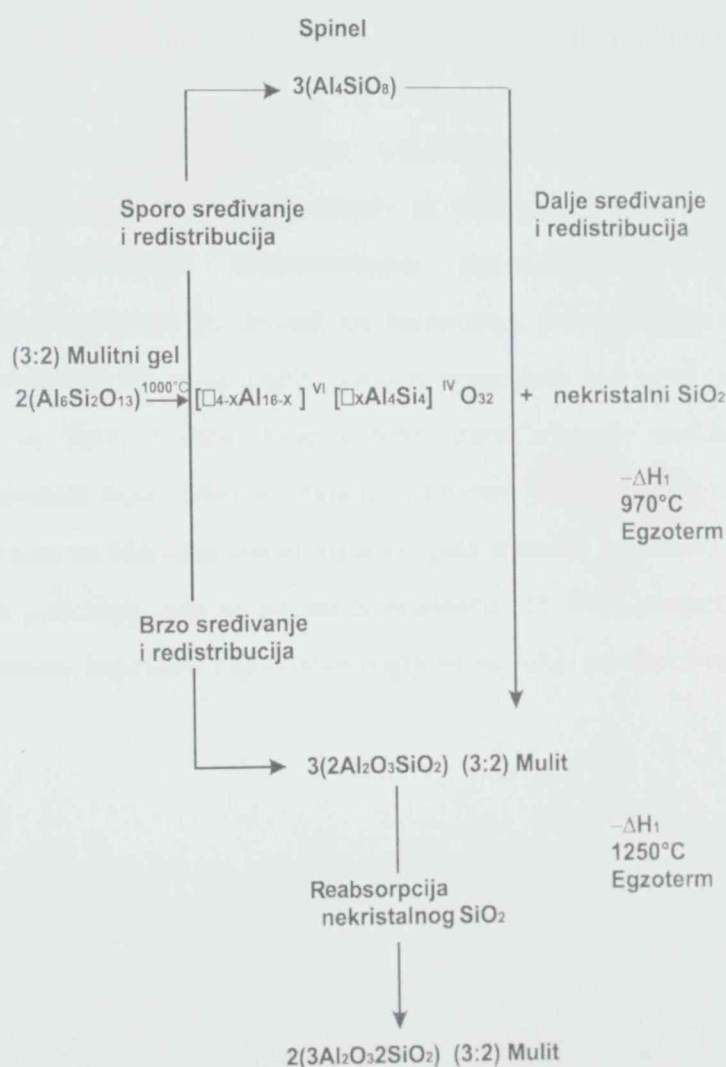


Chakraborty i Ghosh[71] su, analizirajući DTA krive, dobijene u toku termičke obrade kaolinita, prepostavili da drugi egzotermni pik na DTA krivi, odgovara nastajanju Al-Si spinela i (3:2) mulita. Međutim, oni nisu objasnili, zašto kristobalitna faza, koja se takođe pojavljuje u toku ove reakcije, kristališe bez egzotermne reakcije. Slična hipoteza se može primeniti i na gel. U radu koji se odnosi na nastanak faza u toku termičke obrade alumosilikatnog gela na temperaturi od 980°C, Chakraborty i Ghosh[87] su prethodni stav naveden u literaturi [71], da u toku termičke obrade na 980°C nastaje Al-Si spinel, zamenili sa stavom, da u toku sol-gel procesiranja, pri istim uslovima termičke obrade, nastaje kubni mulit. Prema navedenim autorima, hipotetički Al-Si spinel, koji prema Brindleyu i Nakahiri nastaje u toku termičkog razlaganja kaolinita, sastava $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$, u toku termičkog razlaganja na 980°C se transformiše u mulit, sastava $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, u obliku kubične strukture kao polimorfnog oblika mulita pri čemu su prisutne sledeće reakcije:



Prema istim autorima, od uslova procesiranja zavisi da li će u toku termičke obrade mulitnog gela na 980°C nastati kubni ili ortorombični mulit. Ortorombični mulit nastaje uglavnom pri niskim pH vrednostima polaznog sola, dok u slučaju procesiranja, u baznim uslovima polaznih reaktanata, nastaje kubni mulit. U slučaju direktne mulitizacije iz mulitnog gela, autori povezuju pojavu egzotermnog pika pri DTA na 980°C, sa nastankom mulita. Sa druge strane, Hoffman i ostali[39], koji su u toku procesiranja mulita uočili pojavu Al-Si spinela odnosno kubnog mulita, pojavu DTA egzotermnog pika na 980°C, pripisuju nastanku kubnog mulita. Neki autori [69,70,125] pojavu pika na 980°C, pripisuju nastanku kubnog i ortorombičnog mulita zajedno. Rezultati ispitivanja mikrostrukture[125], pokazuju da se kristobalit ne pojavljuje čak kada je mulitni gel zagrevan 10 sati. Po navedenim autorima velika je verovatnoća da intenzitet drugog egzoterma, prikazuje brzinu

sa kojom se (2:1) mulit transformiše u (3:1) mulit, pri čemu je prisutna transformacija kontrolisana sa nizom faktora. Sličnim razmatranjem autori [125], su došli do zaključka da na intenzitet prvog egzoterma na istoj DTA krivi, utiče brzina kojom spinelni prekursori prelaze u prelazne faze (ili spinel ili 2:1 mulit). Po McPhersonu, fazne transformacije u alumosilikatnom gelu su posledica viška slobodne energije koja je opet kompleksna funkcija od mnogobrojnih promenljivih. Poreklo i fazne transformacije, u toku nastanka mulita u alumosilikatnom sistemu u zavisnosti su od polaznih materijala i načina procesiranja prikazani su na slici 1.26.



Slika.1.26.Šematski prikaz tokova faznih transformacija i nastanka mulita

Prethodna razmatranja vezana za procesiranje mulita, su pokazala da se u toku sol-gel procesiranja u odnosu na klasično procesiranje, postiže značajno niža temperatura nastanka mulita. U zavisnosti od skale mešanja, sol-gel procesiranje može biti polimerno ili koloidno. U tumačenju mehanizma nastanka mulita, kao i kod klasičnog procesiranja, postoje kontraverze koje se prvenstveno odnose na fazu koja u slučaju nepotpunog polimernog procesiranja ili u slučaju koloidnog procesiranja, prethodi nastanku mulita. Sa druge strane, poznate su razlike u uslovima procesiranja polimernog i koloidnog gela. Pošto se primenom polimernog procesiranja, dobija mulit na znatno nižim temperaturama, za snižavanje temperature nastanka mulita potrebno je da se u toku procesiranja obezbede uslovi za polimerno procesiranje odnosno mešanje polaznih reaktanata na molekulskoj skali.

Prema prethodnim razmatranjima uslova geliranja, pored starenja gela i transformacije gela u mulit, najvažniji zahtev za dobijanje mulita polimernim načinom procesiranja je sprečavanje nekontrolisane polimerizacije silika komponente. Polimerizacija silika komponenti, dovodi do formiranja gusto razgranatih struktura, koje obrazuju SiO_4 tetraedari. Na ovaj način, umesto pogodnih gel struktura za procesiranje mulita, dobivaju se SiO_2 čestice, koje u toku transformacije mulitnog gela u mulit egzistiraju kao posebna faza, čime je reakcija nastanka mulita otežana. Da bi se postigle pogodne gel strukture za efikasnu transformaciju gela u mulit, potrebno je obezbediti takve uslove već nakon geliranja, gde se prema Schneideru [1], SiO_4 tetraedri nalaze u obliku monomernih struktura, koje dele zajedničke rogljeve sa AlO_4 tetraedrima.

1. 5.OSOBINE MULITA

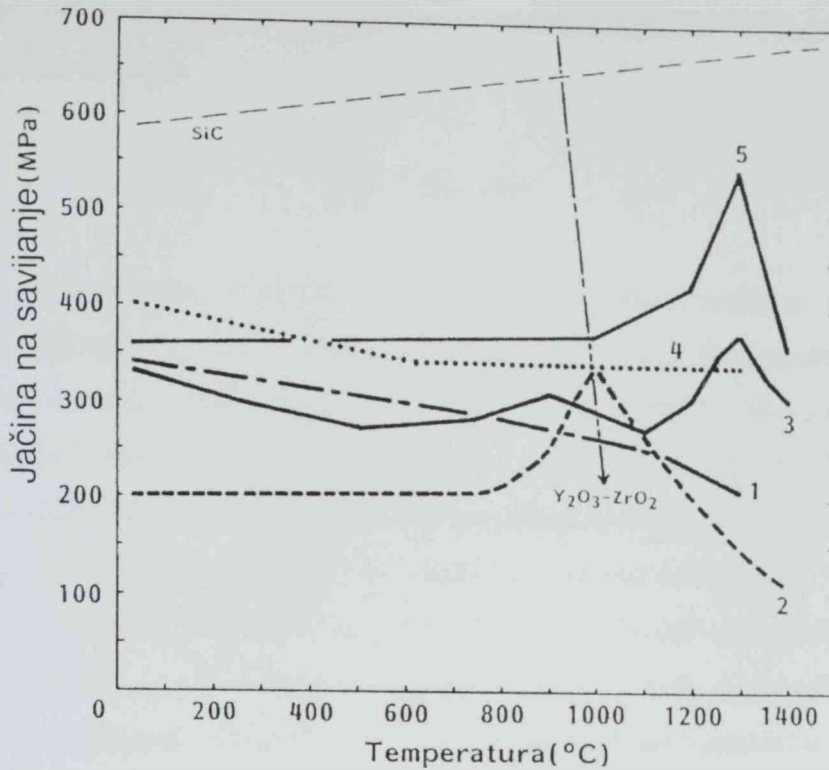
Mulit, sa tehnološke strane gledano, predstavlja atraktivan materijal [10] zbog njegovih visokih mehaničkih osobina i otpornosti na puzanje na visokim temperaturama, malog koeficijenta širenja i toplotne provodljivosti, dobre termičke stabilnosti i hemijske postojanosti. Uzimajući u obzir njegovu unutrašnju stabilnost pri oksidacionim uslovima, mulit predstavlja jedinstven materijal za visokotemperaturne primene, ne samo kao jednofazni materijal, već i kao matrični materijal, koji ima poseban značaj u razvoju visokotemperaturnih kompozita.

1.5.1.Mehaničke osobine mulita

Upotreba mulita, kao materijala dobijenog klasičnim putem, pogodnog za niskotemperaturne primene sa visokim mehaničkim zahtevima je vrlo retka. Ismail i drugi [10,128] su ispitali mulit dobijen sol-gel postupkom i dobili sledeće rezultate: čvrstoća na savijanje pri sobnim uslovima 405 MPa, a na 1300°C 305 MPa; granična žilavost 2.73 MPa m^{0.5}; Jangov modul 2.46 MPa i Vickersova tvrdoća 11.96 GPa. U zavisnosti od mikrostrukture, niskotemperaturna žilavost mulita iznosi 2,2 MPa m^{1/2}, dok se mehanička čvrstoća kreće u granicama 200–500 MPa [40,128,129]. Korišćenje mulita kao materijala za visokotemperaturne primene je mnogo učestalije, prvenstveno zbog njegove vrlo dobre otpornosti na puzanje i otpornosti na termičke šokove [130-135]. Poslednja istraživanja su pokazala, da fazno čisti mulit ne menja mehaničke osobine čak na temperaturama višim od 1500 °C [1].

1.5.1.1.Visokotemperaturna jačina

Najvažniji zahtev za mulit u polikristalnom obliku, za postizanje visoke mehaničke čvrstoće na visokim temperaturama, je eliminacija granica sa staklastom fazom. Na slici 1.27. je prikazana zavisnost mehaničke čvrstoće na savijanje mulita i mulitnih kompozita od temperature. Prisustvo staklaste faze u početku povećava mehaničku čvrstoću mulita, ali na višim temperaturama ta čvrstoća znatno opada [1]. To početno povećanje mehaničke čvrstoće u prisustvu staklaste faze je posledica ogrubljanja preloma [1] sa viskoznom fazom.



Sl.1.27. Temperaturna zavisnost čvrstoće na savijanje mulita i kompozita mulita [1]. Krive 1-5 su izvedene iz sledećih publikacija; 1- Hamano [48]; 2,3-Ohnishi [137]; 4-Ismail [128]; Kumazawa [103]

1.5.1.2. Mikrotvrdoća

Korišćenje sol-gel metoda omogućuje dobijanje mulita sitnozrnaste strukture i samim time i veće gustine odnosno veće tvrdoće. Caligaris i drugi [129] su ispitali neke osobine mulita dobijenog sol-gel metodom i uporedili ih sa osobinama mulita dobijenog klasičnim procesiranjem. Podaci o mikrotvrdoći i gustini [129] za uzorke mulita dobijenog klasičnim procesiranjem i sol-gel metodom prikazani su u tabeli 1.5.

Tabela 1.5. Podaci o mikrotvrdoći i gustini za uzorke mulita dobijenog klasičnim procesiranjem i sol-gel postupkom [129].

Uzorak	Sol-gel postupak	Klasično procesiranje	Mulit sa 20 mas.% viška silike	Mulit sa 20 mas.% viška alumine
gustina (g/cm ³)	3.09	2.82	2.81	2.94
mikrotvrdoća H _v (kgf/mm ²)	1297	1209	1036	1541

Iz podataka prikazanih u tabeli 1.5. uočava se da najveću gustinu pokazuje uzorak dobijen sol-gel procesiranjem, dok istovremeno najveću mikrotvrdoću pokazuje uzorak koji sadrži najviše alumine.

1.5.1.3. Puzanje

Ispitivanjem osobina na puzanje, kod mulita su uočene značajne razlike između čvrstog polikristalnog sistema i mulit matičnog kompozita. Kod mulita prisutnog u monokristalnom obliku, visoka otpornost na puzanje na 1500°C, ukazuje da mulit ne pokazuje plastičnu deformaciju sve do nivoa od 900 MPa [22]. Slično kao i kod karakterizacije mehaničke čvrstoće, otpornost na puzanje u prisustvu staklaste faze opada. Dokko i drugi [15] su prvi pokazali da otpornost monokristala mulita na puzanje pri opterećenju od 900 MPa, je prisutna sve do 1500°C bez ikakvih plastičnih deformacija. Nakon ovih proučavanja su usledili mnogobrojni radovi, koji su posebno proučavali otpornost mulita na puzanje. Cannon i Langdon [136] su prikazali zavisnost brzine puzanja od nekoliko faktora u obliku jednačine:

$$\dot{\epsilon} = (ADGb)/(kT) (b/d)^m (\sigma/G)^n \dots\dots\dots(1.5.1.)$$

gde je A dimenziona konstanta, D difuzioni koeficijent, G modul smicanja, b Burgerov vektor, k Bolcmanova konstanta, T apsolutna temperatura, d veličina zrna, m inverzni eksponent veličine zrna, σ naprezanje i n eksponent naprezanja.

Difuzioni koeficijent (D) je dat preko izraza:

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \dots\dots\dots(1.5.2.)$$

gde je D_0 frekventni faktor, Q energija aktivacije za proces difuzije, R univerzalna gasna konstanta. Mehanizam puzanja, kod polikristalnih materijala, uglavnom uslovljavaju vrednosti m i n , kao i energija aktivacije Q . U slučaju da je deformacija puzanjem kontrolisana kretanjem dislokacija, m i n imaju vrednost 3–5 i 0 respektivno. U slučaju da je $m=0$, puzanje ne zavisi od veličine zrna. Ukoliko je puzanje kontrolisano difuznim reakcijama, sa promenom veličine zrna n dobija vrednost 1. Vrednost faktora n se menja u zavisnosti od mikrostrukture uzorka. U prisustvu staklaste faze na granici zrna, ta

vrednost iznosi $n = 1$. U slučaju da staklasta faza nije prisutna na granici zrna, ta vrednost iznosi $n = 2$. Karakteristike puzanja za mulitnu keramiku prikazane su u tabeli 1.6.

Tabela 1.6. Karakteristike puzanja mulitne keramike dobijene različitim metodama [1]

Al ₂ O ₃ sadržaj mol. %	n	m	Q kJ mol ⁻¹	Način dobijanja	Temp. sinterovanja °C	Puzanje	Metod ispitivanja puzanja
55.6	1.9	-	873-963	sprej	1650	1400	istezanje
55.6	1.6,1.5	-	-	sol-gel	1600,1700	1500	4P-bend
57.9	1.8,1.4	-	-	sol-gel	1600,1700	1500	4P-bend
59.0	1.1,1.2	2.4	578	taloženje	1650	1350-1500	4P-bend
60.0	1.3	-	-	sol-gel	1700	1500	4P-bend
60.0	0.95	-	687		HP		4P-bend
60.0	1	2	712	alkoksid	HP 1550	1400-1500	pritisak
60.0	1.6	-	837-963	sprej	1650	1400	istezanje
60.0	1.0	2.5	812				
60.0	1.3	-	1030	sol-gel	1650	1400-1550	pritisak
60.2	1.2,1.3	2.0	716	taloženje	1650	1350-1500	4P-bend
61.4	1.3,1.0	-	-	sol-gel	1600,1700	1500	4P-bend
62.6	1.3,1.0	-	-	sol-gel	1600,1700	1500	4P-bend
62.6	1.3,1.5	1.2	837-963	taloženje	1650	1350-1500	4P-bend
63.8	1.3,1.0	-		sol-gel	1600,1700	1500	4P-bend
65.1	1.4,1.0	-		sol-gel	1600,1700	1500	4P-bend
67.6	1.8	-		sprej	1650	1400	istezanje

Karakteristike polikristala mnogo zavise od mikrostrukture, hemijskog sastava i metode ispitivanja. Mada se iz tabele 1.6. uočava vrlo mala korelacija između m , n , Q i hemijskog sastava, brzina puzanja mulitnih uzoraka na visokim temperaturama, pokazuje jasne razlike u zavisnosti od hemijskog sastava uzorka.

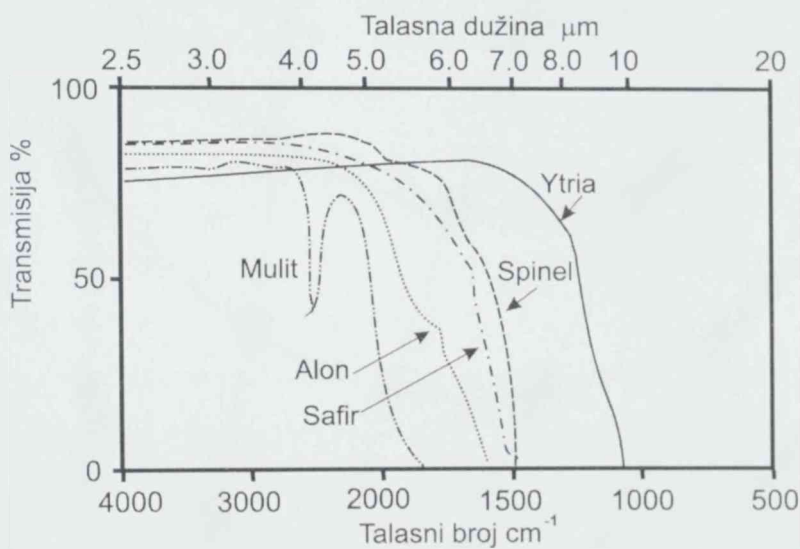
1.5.2. Električne osobine

Veoma visoki zahtevi za razvoj novih generacija računara, uslovljavaju pronalaženje keramičkih nosača sa niskom dielektričnom konstantom, visokom gustinom i niskom temperaturom sinterovanja, sličnoj metalima kao npr. bakar kao i termičkim koeficijentom širenja bliskom termičkom koeficijentu širenja SiO₂ [10]. Kao nosač, mulit sa dielektričnom konstantom $\epsilon=6.7$ ima do 17 % manje vreme kašnjenja signala nego alumina ($\epsilon =9.8$). Osim toga, mulit ima mali termički koeficijent širenja, koji pokazuje vrednost $4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ u oblasti 20–200°C i gotovo je jednak koeficijentu linearnog širenja SiO₂ u navedenoj oblasti. Poslednja istraživanja u oblasti osobina mulita, su pokazala da je u prisustvu staklaste faze, moguće preko mulitno staklenih kompozita smanjiti vrednost

dielektrične konstante na 4.5. Kao što je to već pokazano u prethodnom poglavlju (procesiranje mulita), čisti mulit je moguće dobiti sol-gel postupkom, na temperaturi nižoj od 1250°C. Dalje snižavanje temperature sinterovanja je moguće uz prisustvo staklaste faze, tako da se obezbeđuju osobine idealne za koosinterovanje sa bakrom.

1.5.3 Optičke osobine

Pogodne optičke osobine mulita su, omogućile njegovu primenu kao optičkog prozora u srednjoj infracrvenoj oblasti talasnih dužina 3-5 μm [10,137,138]. Prve značajnije radove koji se odnose na procesiranje optičkog mulita, su objavili Prohazka i Klug [22]. Na sl.1.28.su upoređene vrednosti transmisije mulita sa transmisijama različitih keramičkih materijala, koji imaju optičku primenu u srednjoj infracrvenoj oblasti [22,137,138].



Sl.1.28. Transmisioni spektri za monolitne keramičke materijale u srednjoj infracrvenoj oblasti

Sa slike 1.28. se uočava, da optičke osobine mulita u odnosu na ostale prikazane materijale, su zbog užeg intervala transmisije bolje, pri čemu se mogu uočiti dve bitne karakteristike (1) prisustvo apsorpcionih traka na 4.3 μm u transmisionoj oblasti može da prouzrokuje štetan uticaj u odnosu na ostale optičke osobine, (2) granica optičkog prozora na vrednosti od 5 μm mulita je znatno ispod granice prozora ostalih materijala. Štetne optičke osobine koje prouzrokuju apsorzione trake na vrednosti transmisije od 4.3 μm su posledica defekata koji nastaju u toku procesiranja, tako da se izborom pogodnog

procesiranja , kao npr. procesiranja na molekulskoj skali, ovaj nedostatak se može otkloniti. Sa druge strane, granica od 5 μm je bitna karakteristika mulita kao materijala za optičke primene, a posledica je strukture mulita.

Primena infracrvenog transparentnog mulita je moguća uglavnom u vrlo agresivnim hemijskim i visokim temperaturnim uslovima. U cilju proširenja optičke primene mulitne staklo-keramike, u poslednje vreme objavljeno je nekoliko radova koji se odnose na mogućnosti primene Cr^{+3} luminiscentnog prelaznog metala kao optičkog aktivatora za lasere [1,10,139]. Aktivatori ovog tipa su stabilisani i zaštićeni korišćenjem cevi od aleksandrita, pošto je kristalna struktura jona ovog tipa metala jako osetljiva na dejstvo polja kristala. Osim pomenutih mogućnosti, primena mulitne staklo- keramike za optičke namene je interesantna i za ostale namene u oblasti inženjerskih materijala zbog njene stabilnosti, defektne strukture i male dielektrične konstante.

1.6. METODE KARAKTERIZACIJE

1.6.1. Termičke metode

Termičke metode ispitivanja predstavljaju grupu tehnika za merenje, pri čemu se tokom zagrevanja materijala mere njegove fizičke osobine kao i produkti koji pri tome nastaju. Najvažnije termičke metode ispitivanja predstavljaju: termogravimetrija (TG), diferencijalno termijsku analiza (DTA) i diferencijalno skenirajuću kalorimetriju (DSC). U toku izvođenja eksperimentalnog rada, za karakterizaciju dobijenih rezultata, korišćene su samo TG i DTA metoda.

Diferencijalna termička analiza (DTA) se zasniva na upoređivanju termičkih karakteristika ispitivanog uzorka i termički inertnog materijala u zavisnosti od kontrolisanog temperaturnog programa zagrevanja. Pojava razlike temperatura između ispitivanog i referentnog uzorka je uslovljena promenom entalpije materijala, što se javlja se kao posledica određenog procesa u materijalu (dehidracija, disocijacija, fazne transformacije, oksidacija, redukcija, topljenje, isparavanje, razlaganje kristalne rešetke). Ove transformacije su praćene oslobađanjem ili apsorbovanjem toplote. Endotermni efekti nastaju kao rezultat faznih transformacija, disocijacija, dehidracija, redukcija, dok su egzotermni efekti posledica kristalizacija, oksidacija i rezultat nekih procesa razlaganja ispitivanog materijala.

Termogravimetrijska analiza (TG) , se zasniva na merenju promene mase uzorka u toku zagrevanja. Temperature na kojima se odvijaju ti procesi su karakteristične za pojedine faze i koriste se za njihovu identifikaciju i utvrđivanje njihovog prisustva u ispitivanom uzorku. Pored mogućnosti kvalitativnog određivanja određenih faza, TG se koristi i za kvantitativna ispitivanja, pošto je promena mase direktno proporcionalna količini prisutne faze u ispitivanom uzorku .

Termogravimetrijska analiza je pogodna metoda za praćenje velikog broja fizičko-hemijskih procesa, na povišenim temperaturama, pri kojima dolazi do promene mase ispitivanog uzorka (isparavanje, sublimacija, dehidracija, disocijacija, dehidroksilacija, oksidacija, redukcija) .

1.6.2. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektroskopija (IR) je optička metoda analize koja se zasniva na karakteristici materijala da u njemu prisutne funkcionalne grupe mogu da se pobuđuju odgovarajućim infracrvenim fotonima. Kada se kroz prostor ispunjen nekom supstancom propusti snop infracrvenog zračenja, koje se zatim optičkom prizmom razloži na monohromatske komponente, primećuje se da na pojedinim frekvencijama dolazi do većeg ili manjeg slabljenja. Razlog tome je selektivna apsorpcija infracrvenog zračenja od strane molekula, koji sa tim zračenjem dolaze u dodir. Ako se promena intenziteta propuštenog infracrvenog zračenja predstavi u zavisnosti od frekvencije dobiva se infracrveni spektar. Vibraciona frekvencija se izražava kao talasni broj čije su jedinice (cm^{-1}). Talasni broj predstavlja recipročnu vrednost talasne dužine. Pošto se u infracrvenoj spektroskopiji talasna dužina najčešće izražava u mikronima (μ), odnos između frekvencije i talasne dužine dat je relacijom (1.6.2.1).

$$\nu (\text{cm}^{-1}) = 10^4 / \lambda (\mu) \dots\dots\dots (1.6.2.1)$$

Talasne dužine vibracija jonskih materijala nalaze se u infracrvenoj oblasti spektara elektromagnetnog zračenja. Ova oblast se proteže od $0.75 - 400 \mu$. Od najvećeg praktičnog značaja je uska oblast od $2.5 - 15 \mu$, koja kada se izrazi u jedinicama frekvencije iznosi $4000 - 666 \text{cm}^{-1}$.

Princip korišćenja rezultata infracrvenih (IR) spektara zasnovan je na sledećim osnovama. Na frekvencijama na kojima dolazi do apsorpcije zračenja javljaju se apsorpcioni maksimumi. Oni se nazivaju apsorcionim trakama. Kako je izgled IR spektra (položaj, intenzitet, broj i oblik apsorcionih maksimuma) u direktnoj vezi sa strukturom molekula, to je on veoma karakterističan za svako jedinjenje. zahvaljujući tome, IR spektroskopija je našla vrlo široku primenu u identifikaciji pre svega organskih jedinjenja ali kao i u našem slučaju neorganskih jedinjenja, i to na dva načina. Prvi, obuhvata poređenje infracrvenog spektra nepoznatog jedinjenja sa spektrom standarda. Drugi, koji se češće koristi predstavlja primenu infracrvene spektroskopije u kombinaciji sa ostalim instrumentalnim metodama, pre svega sa NMR spektroskopijom i masenom spektroskopijom.

1.6.3. Rendgenostruktorna analiza (XRD)

Primena rendgenskih zraka u analizi kristalnih faza omogućila je merenje međuravanskih rastojanja i položaj različitih atoma ili jona u kristalu, što je omogućilo određivanje kristalne strukture. Pomoću XRD analize moguće je izvršiti kako kvalitativna tako i kvantitativna ispitivanja materijala. Pored toga, mogu se odrediti vrste kristalne rešetke, prisustvo pojedinih faza u sistemu, deformacije kristalne rešetke, veličina kristala, a kao metoda fazne analize pogodna je pri ispitivanju čvrstih rastvora, procesa sinteze, razlaganja, polimorfnih transformacija.

Za istraživanje praškastih uzoraka najčešće se koristi postupak registrovanja difraktovanih zraka pomoću brojačkih cevi. U toku ispitivanja difraktometar registruje intenzitet zračenja sa kristalne rešetke ispitivanog uzorka. Pomoću rendgenskog difraktometra dobijaju se, za svaku kristalnu fazu, karakteristični difraktogrami koji čine osnov kvalitativne rendgenske analize. Upoređivanjem difraktograma ispitivanog uzorka sa katalogom snimljenih uzoraka, najčešće ASTM kartice (American Society for Testing and Materials) moguće je izvršiti identifikaciju nepoznatih materijala.

Kvantitativna rendgenska difraktometrijska analiza je bazirana na povezanosti intenziteta difraktovanih maksimuma sa masenim udelom pojedinih komponenti u smeši. Ta zavisnost nije linearna, pa se ne može odrediti koncentracija jedne komponente direktnim upoređivanjem intenziteta jednog difrakcijskog maksimuma. Standardne metode kvantitativnog određivanja kristalnih faza su metode unutrašnjeg i spoljnog standarda zvanovane na jednačini Alexandera i Kluga:

$$I_{ij} = k_i f_j / \mu \dots\dots\dots(1.6.2.2)$$

gde je: I_{ij} – intenzitet i -tog refleksa faze j

k_i - konstanta, koja zavisi od talasne dužine rendgenskih zraka, karakteristika uređaja i strukture faze j

f_j – zapreminski udeo faze j u smeši

μ - linearni apsorpcioni koeficijent smeše

Uvođenjem masenog udela x_j umesto zapreminskog f_j , jednačina (1.6.2.2) postaje:

$$I = k_i x_j / \rho_j \mu_T \dots\dots\dots (1.6.2.3)$$

gde je : ρ_j - gustina faze j

μ_T - maseni apsorpcioni koeficijent smeše

Kod metode unutrašnjeg standarda ispitivanoj supstanci se dodaje određena količina standardne supstance i u ispitivanoj smeši se meri odnos intenziteta jednog difrakcionog maksimuma ispitivanog uzorka sa difrakcionim maksimumom standardne supstance prema j -ni (1.6.2.4) .

$$I_{ij} / I_{is} = K x_j / x_s = \alpha x_j \dots\dots\dots(1.6.2.4)$$

gde je K - konstanta proporcionalnosti koja se određuje pomoću smeše poznate koncentracije faze j i standarda S

1.6.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Primena elektronske mikroskopije omogućuje praćenje oblika i veličine pojedinih zrna, procesiranja njihovog rasta i raspadanja, procesa koji se odvijaju na granici zrna, fazne transformacije, mehanizam deformacija i slično. Uzorci na elektronskom mikroskopu mogu se posmatrati u sklopu odbijenih zraka SEM (metoda refleksije) i propuštenih snopova zraka TEM (transmisiona metoda). Ove dve metode se razlikuju po mogućnosti identifikacije različitih dimenzija zrna (rezolucija), koja kod prve metode iznosi 20–30 nm, a kod druge 0,2-2 nm. Pri korišćenju transmisiona metode uzorci se moraju pripremiti tako da je debljina uzorka tanja od 1μ . Uobičajeno je da se umesto dobijanja tako tankih preparata koristi tzv. metoda replike odnosno uzimanje otisaka uzorka. Uzorci u toku procesa pripreme naparavanjem materijalima kao npr. zlatom, postaju sposobni da u zavisnosti od mikrostrukture, reflektuju elektronski snop. U odnosu na TEM, SEM pruža značajne prednosti u odnosu na konvencionalne tehnike replike. SEM metodu karakteriše relativno laka priprema uzorka i velike prednosti dubine fokusa pri određivanju efekta mikrostrukture na ponašanje ispitivanog uzorka . Za pripremu uzorka se koristi direktana metoda gde se ispitivani uzorak postavlja na nosač- foliju koja treba da rasipa ili apsorbuje elektrone, a dobija se od materijala malog atomskog broja. Pripremljena folija postavlja se na mrežu ili dijafragmu napravljenu od bakra ili nikla.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.0. UVOD

U cilju proučavanja uslova koji utiču na nastanak mulita, organizovan je eksperimentalni deo ovog rada. Osnovni prilaz prilikom proučavanja uticaja procesnih parametara na nastanak mulita činila je struktura mulitnog gela. Od strukture gela zavisi njegovo ponašanje u toku zagrevanja i mogućnost transformacije gela u mulit na što je moguće nižoj temperaturi. U tom cilju, u toku eksperimenta su menjane procesne promenjive pri sintezi mulitnog gela: pH, temperatura geliranja, koncentracija rastvarača, polazni reaktanti, količina vode za hidrolizu. Mikrostruktura je praćena direktno preko skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i elektronske mikroskopije visoke rezolucije (HRSEM), a struktura gela indirektno preko tumačenja pretpostavljenih modela na osnovu rezultata ispitivanja uzoraka mulitnog gela i mulita preko termogravimetrijske analize (TG), diferencijalne termičke analize (DTA), rendgenostrukturne analize (XRD) i infracrvene spektroskopije (IR).

Pored ispitivanja uticaja procesnih parametara na brzinu obrazovanja mulita, u toku polimernog sol-gel procesiranja, posebno je ispitan uticaj primesa (fluora) i nukleanta (mulitnih klica) na temperaturu nastanka mulita. Kao primesa je korišten fluorni jon iz fluorovodonične kiseline HF, a kao nukleant čestice mulita Baikowski.

Za analizu rezultata uticaja primesa na nastanak mulita pripremljeni su uzorci mulitnog gela prema uslovima polimernog procesiranja mulitnog sola dopirani sa fluornim jonom (prema eksperimentalnim uslovima navedenim u tabeli 2.3.) pri čemu se koncentracija dopiranog fluornog jona kretala od 2 do 5 mas. % u odnosu na očekivani prinos mulita. Kod uzorka HF-2 koncentracija dopiranog F^- je iznosila 2 mas. %, kod HF-3 je iznosila 3.5 mas. % a kod HF-5 je iznosila 5 mas. % u odnosu na očekivani prinos mulita.

U cilju ispitivanja uticaja "seeding"-a na temperaturu nastanka mulita organizovan je set eksperimenata, gde su u mulitni sol pripremljen pri polimernim uslovima procesiranja mulitnog gela, dodavane čestice mulita pripremljene na nanometarskoj skali u količini 2 i 4 mas. % u odnosu na očekivani prinos mulita (uzorci HS-2 i HS-4). U slučaju procesiranja uzoraka "seeding" mulitnih gelova HS-2/2 i HS-4/2 koncentracija mulitnih

klica je ostala ista kao i kod uzoraka HS-2 i HS-4 jedino što su klice dodavane u mulitni sol neposredno pred geliranje, tj. pri visokom viskozitetu polaznog sola .

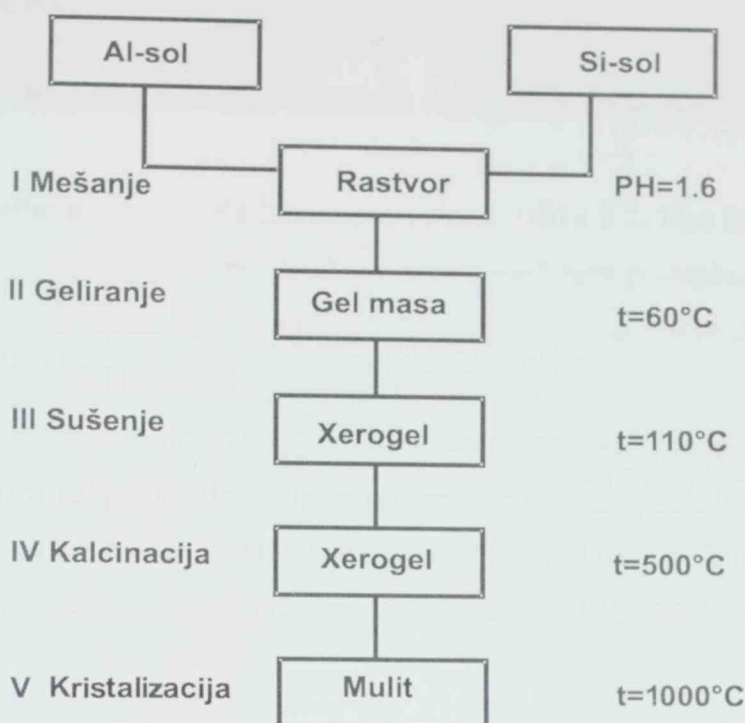
2.1. IZVOĐENJE EKSPERIMENTA

2.1.1. Priprema sola i geliranje

U toku eksperimentalnog rada, kao polazni reaktanti za sintezu polimernog sola su korišteni aluminijum sec butoxid - $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ proizvođača Merck i aluminijum nitrat nanohidrat - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, takođe proizvođača Merck kao izvori Al jona i tetraetilortosilaikat-Si(OC_2H_5)₄ (TEOS) proizvođača Fluka, Buchs kao izvor Si jona. Mulitni prekursori su dobijeni hidrolizom $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ i Si - alkoxida (TEOS) i rastvaranjem aluminijum nitrata nanohidrata u apsolutnom etanolu i hidrolizom TEOS-a. U prvom slučaju, a u cilju kontrolisanja hidrolize Al alkoxida, voda neophodna za hidrolizu, je dodavana postepeno i u malim količinama. U drugom slučaju, voda nije posebno dodavana pošto je hidrat obezbedio dovoljnu količinu vode za hidrolizu u iznosu od 27 mol H_2O /mol TEOS. Experiment sa Al i Si alkoksidom je izveden samo u jednom slučaju i više nije ponavljan ni posebno proučavan. Prilikom sinteze polimernog sola, u ostalim slučajevima kao polazni reaktanti su korišteni Si alkoksid (TEOS) i Al nitrat nanohidrat $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Kao razblaživač, u oba primera je korišten apsolutni etil alkohol. Kao katalizatori, koji su preko pH rastvora uticali na reakcije hidrolize i polikondenzacije i samim time na tok procesiranja mulita, su korišteni: HCl, HNO_3 i NH_4OH , analitičke čistoće.

2.1.1.1. Priprema sola iz dva alkoksida

U teorijskom delu rada je prikazano, da se proces geliranja odvija preko reakcija hidrolize i polikondenzacije koje se odvijaju simultano i čija kinetika zavisi od stanja procesnih promenljivih i od izbora polaznih reaktanata. Pošto je predmet ovog rada niskotemperaturno procesiranje mulita, u daljem proučavanju biće uvedena dva puta procesiranja sol-gel mulita, smeša alkoksida i smeša Si-alkoksida i Al-soli. Težište proučavanja će biti usmereno na ovaj drugi put. Šema procesiranja sol-gel mulita iz dva alkoksida prikazana je na slici 2.1.



Slika 2.1. Šema procesiranja sol-gel mulita iz smeše Si alkoksida i Al alkoksida

Sam tok pripreme mulitnog gela (uslovi pripreme prikazani u tabeli 2.1.) iz smeše Si - alkoksida i Al - alkoksida sledio je prema sledećoj proceduri:

Alumina sol je pripremljen rastvaranjem 0.45 mola aluminijum sec butoxida (BUTOX) u 10 molova vode i 1.5 mola apsolutnog etanola uz intenzivno mešanje i zagrevanje na 90°C u magnetnoj mešalici u toku 15 min, zatim je dodata 65 % HNO₃ u količini od 0.03 mola. Mešanje je nastavljeno u toku 2.5 sata, da bi se nako toga dobio mutni sol.

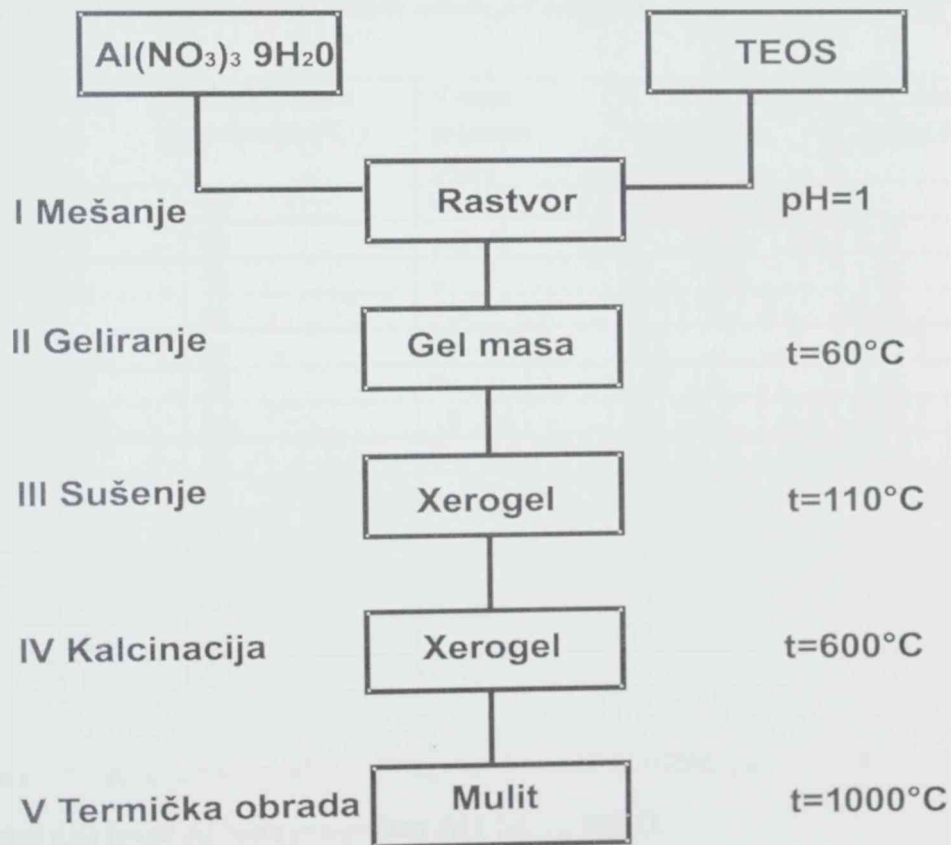
Silika sol je pripremljen rastvaranjem 0.15 molova TEOS-a u 0.45 molova apsolutnog etanola i 2.65 molova vode uz dodavanje 0.045 molova HCl kao katalizatora, uz mešanje u magnetnoj mešalici na T=40 °C, u toku od 1.5 sati, nakon čega je dobijen bistri sol.

Pripremljeni alumina i silika sol su pomešani pri pH=1.8 u stehiometrijskom odnosu mulita Al:Si=3:1. Smeša je intenzivno homogenizovana pri T=20°C uz stalno mešanje u magnetnoj mešalici pri n=400 min⁻¹ u toku 20 min. Dobijena smeša Al i Si sola je izlivena u teflonske sudove, pokrivene rupičastom Al-folijom da bi gelirala u sušnici na temperaturi od 60°C u toku 18 sati. Gel je zatim sušen u sušnici na 110°C, kalciniran u peći na temperaturi od 600°C i konačno termički zagrevan u peći na temperaturi od 1000°C.

2.1.1.2. Priprema mulitnog sola iz Si-alkoksida i Al-soli (Aluminijum nitrat nanohidrat)

Tok pripreme mulitnog gela prema postupku 2. (slika 2.2) išao je sledećim tokom. Smeša Si -alkoksida i Al-soli je pripremljena prema sledećem postupku (uslovi pripreme za pojedine gelove prikazani su u tabeli 2.1). Aluminijum nitrat nonahidrat rastvoren je u apsolutnom etanolu, mešanjem u magnetnoj mešalici pri 400 min^{-1} , u toku od 15 min. U pripremljeni rastvor Al-soli dodavan je TEOS u stehiometrijskom odnosu mulita Al : Si =3:1. Dobijeni bistri sol je bio izložen geliranju pri sobnim uslovima ili u sušnici na 60°C . Dobijeni gel je zatim sušen na 110°C . Dalja termička obrada sastojala se u kalcinaciji na 500 ili 600°C i krajnjoj termičkoj obradi na temperaturi od 950°C ili na temperaturi od 1000°C .

Cilj navedenih proučavanja je bio da se snizi temperatura nastanka mulita ispod 980°C , odnosno da se potvrde, u uvodnom delu, postavljeni modeli.



Slika 2.2. Šema procesiranja sol-gel mulita iz smeše Si-alkoksida i Al-soli

2.1.1.2.1 Priprema mulitnog sola pri različitim procesnim uslovima

U cilju proučavanja uticaja procesnih promenljivih na strukturu gela, odnosno na temperaturu nastanka mulita, pripremljeni su različiti solovi (Tabela 2.1). Molski odnos Al i Si je bio konstantan (3:1). Kao rastvarač je odabran apsolutni etil alkohol. Mada tabela rastvorljivosti pokazuje i bolje rastvarače za Al - nitrat nanohidrat od etanola, kao što su metanol, etilen glikol, glicerol, za sol-gel procesiranje mulita, je odabran ipak etanol, pošto pokazuje relativno dobru rastvorljivost Al - nitrata nanohidrata. U eksperimentu sa uzorkom oznake DG, kao rastvarač je korištena smeša glicerola i etanola, ali zbog visokog viskozita ovog rastvarača, teško se postizala homogenost rastvora u toku mešanja, tako da se odustalo u daljnjim eksperimentima od korišćenja ovog rastvarača. Iz istih razloga nije uzet u razmatranje ni etilen glikol kao rastvarač.

Tabela 2.1. Priprema polimernih mulitnih solova pri različitim uslovima procesiranja

Oznaka	pH	Temperatura geliranja (°C)	Vreme geliranja (dan)	R, mol. odnos H ₂ O/TEOS	Mol.odnosAl-nitrat/C ₂ H ₅ OH
M-1	1.8	60	0.66	315	*
A-1	1	60	1.5	27	0.78
A-2	1	60	2	27	1.05
A-3	1	60	1.5	27	0.62
A-4	2.5	20	21	115	0.78
A-5	2	20	7	110	3.12
A-7	4.5	20	18	83	0.52
A-10	8	20	7	102	0.31
A-11	1	20	-	27	0.78
A-12	4	60	1	65	0.39
A-13	4	20	-	65	0.39
A-15	4.5	60	1	75	0.31
A-16	4.5	20	-	75	0.31
A-17	1	60	0.75	27	0.78

Napomena: (*) Kod uzorka M-1 kao izvor Al-jona korišten je BUTOX, u svim ostali slučajevima kao izvor Al-jona je korišten Al (NO₃)₃·9H₂O.

Količina alkohola, kao rastvarača, je važna jer se alkohol koristi kao zajednički rastvarač za H₂O, TEOS i Al-nitrat nanohidrat. U toku njihovog mešanja, alkohol treba da obezbedi efikasnu rastvorljivost i time međusobnu mešljivost navedenih komponenti. Što

na kraju treba da se odrazi na kinetiku hidrolize i polkondenzacije. Obzirom da je alkohol ujedno i produkt reakcije hidrolize (j-na 1.1), za očekivati je da će velika količina alkohola inhibirati ovu reakciju i samim time indirektno uticati na tok geliranja. Na osnovu preliminarnih ispitivanja u toku izvođenja eksperimenta, određena je optimalna količina alkohola koji je u narednim eksperimentima korišćena u konstantnom odnosu Al nitrat/apsolutni etil alkohol.

Količina vode, koja je upotrebljena u toku sol-gel procesiranja mulita, izražena je preko molarnog odnosa R, ($R = \text{mol H}_2\text{O}/\text{mol TEOS}$). Vrednost za R je menjana u intervalu 3–120 (tabele: 2.1 i 2.2). Pošto promene R utiču na kinetiku reakcija hidrolize i polkondenzacije (j-ne 1.1 i 1.2), korišćenjem vode u količini navedenih vrednosti za R (3-120), u toku sol-gel procesiranja, formirane su različite polimerne strukture u sol stanju. Polimerne strukture su se protezale od linearnih lanaca do veoma razgranatih i gustih klastera (visoke vrednosti za R).

U toku pripreme eksperimenta odabrani su uslovi koji omogućuju dobijanje monolita (niska vrednost pH, mala koncentracija rastvarača i mala količina vode). Promenom pH i R, uticalo se na mehanizam reakcija hidrolize i polikondenzacije i dobijeni su gelovi različite strukture koji su prilikom termičke obrade pokazali različito ponašanje (pojava faza i temperatura nastanka faza). Kod uzorka sa oznakom A-10 mulitni sol je sintetizovan pri uslovima koloidnog procesiranja.

Uzimajući u obzir uticaj svih promenljivih na dobijanje sola, mogu se uočiti 3 različite grupe:

1. sol dobijen pri niskom pH ($\text{pH} < 2$) i maloj količini vode za hidrolizu ($R < 27$)
2. sol dobijen pri pH vrednostima ($2 < \text{pH} < 7$) i količinom vode koja se kretala u intervalu ($27 < R < 100$)
3. sol dobijen pri visokoj vrednosti pH ($\text{pH} > 7$) i velikoj količini vode ($R > 100$).

2.1.1.2.2. Priprema mulitnog sola pri različitim uslovima mešanja polaznih reaktanata

U cilju proučavanja načina uticaja pripreme mulitnih solova na temperaturu nastanka mulita, organizovani su eksperimenti prikazani u tabeli 2.2. Pored redukovane količine vode potrebne za hidrolizu TEOS-a, kod uzorka sa oznakom H-1, gde je količina vode za hidrolizu iznosila 3 mol $\text{H}_2\text{O}/\text{mol TEOS}$, menjani su i uslovi pripreme sola pri

čemu je kod uzorka sa oznakom B-1 u odgovarajuću količini TEOS-a, dodavan alkoholni rastvor Al-nitrata nanohidrata. Kod uzorka H-9 količina vode za hidrolizu je iznosila 27 mol H₂O / mol TEOS. Uzorak mulitnog sola sa oznakom DG pripremljen je uz dodatka glicerola kao rastvarača i sredstva za poboljšavanje osobina u toku sušenja.

Tabela 2.2: Prikaz uslova procesiranja pojedinih mulitnih gelova pri temperaturi geliranja od 60°C

Oznaka	pH	R, mol.odnos H ₂ O/TEOS	Mol.odnos Al-nitrat/ C ₂ H ₅ OH	glavna karakteristika
DG	1	27	0.30	rastvarač : glicerol + etil alkohol
H-1	1	3	0.10	redukovana količina H ₂ O
H-9	1	27	0.30	termički ubrzana hidroliza već u toku mešanja sola
B-1	1	27	0.10	doziranje rastvora Al -nitrata u TEOS

2.1.1.2.3. Priprema mulitnog sola u prisustvu primesa

U cilju ispitivanja uticaja sadržaja primese na temperaturu nastanka mulita, kao standardni uzorak je uzet A-3 gel, koji je u toku procesiranja pokazao najnižu temperaturu nastanka mulita. U pripremljenom alkoholnom rastvoru Al - nitrata (molski odnos Al-nitarat: alkohol je iznosio 0.10), kao primesa je korišten fluorni jon, koji je dodavan u obliku vodenog rastvora 37 % HF, pri čemu je koncentracija fluornog jona u odnosu na očekivani prinos mulita iznosila 2, 3.5 i 5 % (uzorci HF-2, HF-3, HF-5). Uslovi pripreme mulitnog sola sa dodatkom fluora prikazani su u tabeli 2.3.

Tabela 2.3: Uslovi procesiranja uzoraka mulitnog gela, gde je posmatran uticaj primesa na temperaturu nastanka mulita

Uzorak	pH	Mol.odnos H ₂ O/ TEOS	Sadržaj primese (mas. %)	Način pripreme
HSt	1	27	-	standardni (kao uzorak A-3, tabela 2.1.)
HF-2	1	27	2	fluorni jon dodavan u obliku 37 % HF
HF-3	1	27	3.5	fluorni jon dodavan u obliku 37 % HF
HF-5	1	27	5	fluorni jon dodavan u obliku 37 % HF

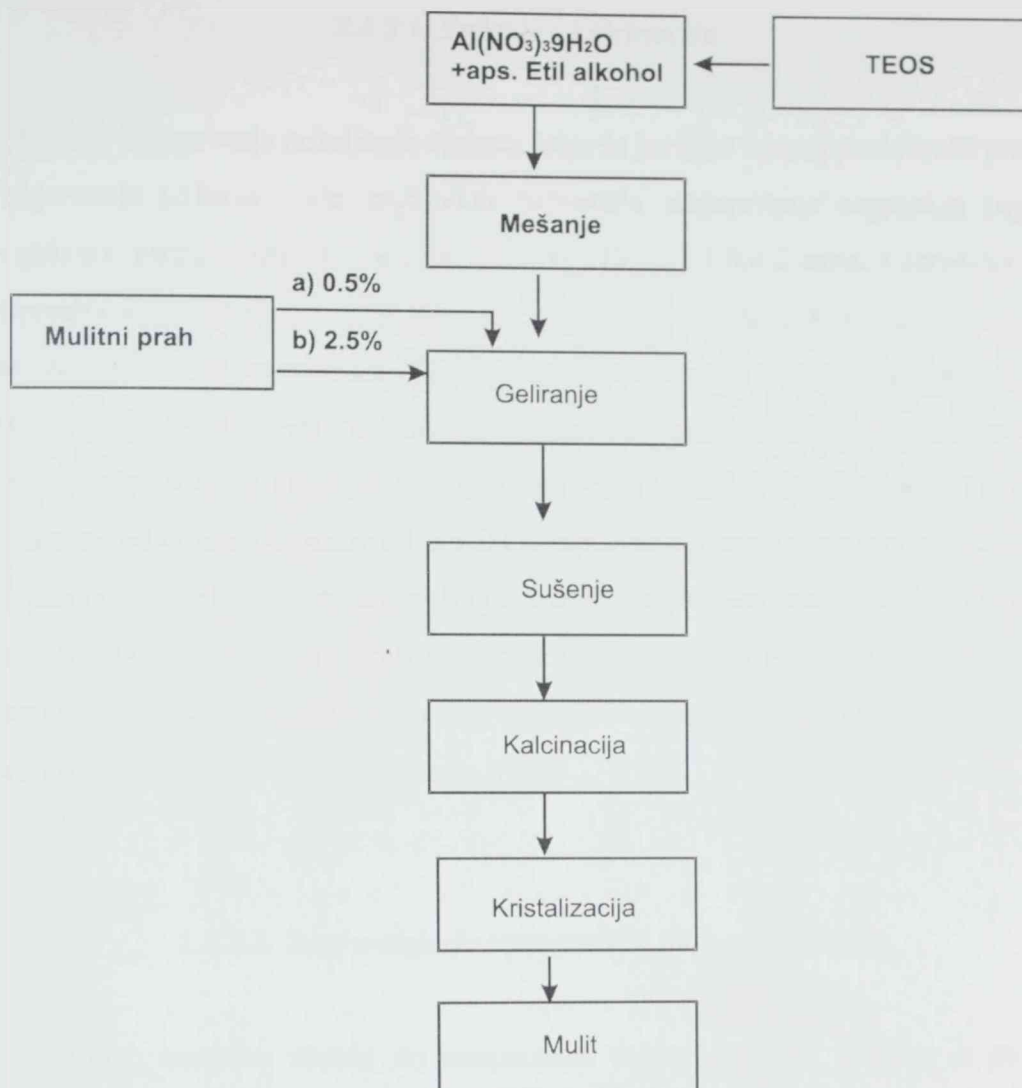
2.1.1.2.4. Priprema mulitnog sola u prisustvu mulitnih klica ("seeding")

U cilju proučavanja uticaja sadržaja nukleanata na temperaturu nastanka mulita, organizovani su ekseperimenti gde je u polazni rastvor sa mulitnim prekursorima, pripremljen pri istim uslovima, kao uzorak A-3, dodate kao nukleanti, klice ("seed") mulita. U ovom slučaju ("seeding" proces), u pripremljeni alkoholni rastvor Al nitrata, dodavane su prethodno pripremljene mulitne čestice u koncentraciji 2 i 4 % u odnosu na očekivani prinos mulita. Uzorci su označeni sa HS-2 i HS-4. U drugom slučaju procesiranja, mulitne čestice su dodavane u sol neposredno pred njegovo geliranje, kako bi se izbeglo taloženje čestica. Ovako pripremljeni uzorci su označeni sa HS-2/2 i HS-4/2. Mulitne čestice ("seed") su pripremljene usitnjavanjem mulita "Baikowski" u tarionoku i naknadnom sedimentacijom u alkoholnom rastvoru, izdvojena je odgovarajuća frakcija [140]. Postupak izdvajanja odgovarajuće frakcije mulitnih čestica je proveden na sledeći način. Na osnovu Stoksove relacije, proračunata je frakcija manja od 100 nm i ta frakcija koja se zadržala u rastvoru nakon 6 dana njegovog taloženja, korištena je kao izvor mulitnih klica. Šema procesiranja mulita polimernim postupkom uz dodatak "seeda", prikazana je na slici 2.3., a uslovi procesiranja su dati u tabeli 2.4.

Tabela 2.4 Uslovi procesiranja uzoraka mulitnog gela gde je posmatran uticaj "seeda" na temperaturu nastanka mulita

Uzorak	pH	Mol.odnos H ₂ O/ TEOS	Sadržaj primese (mas.%)	Način pripreme
HSt	1	27	-	standardni (kao uzorak A-3, tabela 2.1.)
HS-2	1	27	2	mulitne klice dodate na početku mešanja
HS-4	1	27	4	mulitne klice dodate na početku mašanja
HS-2/2	1	27	2	mulitne klice dodate neposredno pred početak geliranja
HS-4/2	1	27	4	mulitne klice dodate neposredno pred početak geliranja

Na slici 2.3 prikazana je šema procesiranja mulita uz dodatak mulitnih klica.



Slika 2.3. Procesiranje mulita polimernim postupkom uz dodatak "seeda"

2.1.2. Termička obrada

Transformacija mulitnog gela u mulit je provedena termičkom obradom uzoraka mulitnog gela pri sličnim temperaturnim uslovima, u toku faza sušenja, kalcinacije i zagrevanja do temperature nastanka mulita. Uslovi za termičku obradu uzoraka mulitnog gela su izvedeni na osnovu TG i DTA ispitivanja uzoraka mulitnog gela.

2.1.2.1. Sušenje i kalcinacija

U cilju izbegavanja neželjenih efekata, koje se javljaju tokom strukturnih promena u toku zagrevanja (izlazak vode, organskih rastvarača, sagorevanje organskih supstanci), uzorci gela su sušeni u sušnici na temperaturi od 110 °C u toku 2 dana, a zatim kalcinirani na temperaturama 500 ili 600°C u toku od 1-nog sata. Brzina podizanja temperature do završne temperature je iznosila 2.5 °C/ min. Pored navedenog, značaj kalcinacije se ogleda i u povećavanju reaktivnosti sistema kao posledice dekompozicije polaznih reaktanata. Osim toga, kalcinacija je značajna i zbog konačnog uklanjanja vezane vode. Temperature kalcinacije su odabrane na osnovu TG i DTA ispitivanja uzoraka mulitnog gela. Pošto se transformacije u gelu vezne za gubitak mase, završavaju na 350°C, odabrane su temperature 500 i 600°C kao temperature koje se nalaze iznad temperature poslednje endotermne reakcije u mulitnom gelu, a koje se nalaze dovoljno ispod vrednosti temperature egzotermne reakcije nastanka mulita.

2.1.2.2. Zagrevanje do temperature nastanka mulita

Postupak termičke obrade do temperature nastanka mulita izveden je na sledeći način. Uzorci su postavljeni u porcelanske tiglove i zagrevani u laboratorijskoj peći. Primenjena su dva režima zagrevanja. Kod oba primenjena režima zagrevanja, brzina zagrevanja do završne temperature iznosila je 150 °C/sat. Kod režima br.1 završna temperatura je iznosila 1000°C, a zadržka na toj temperaturi je iznosila 1 sat. Kod režima br.2, završna temperatura je iznosila 1000°C uz zadržku od 3 sata.

2.2. PRIMENJENE METODE KARAKTERIZACIJE

Za karakterizaciju gela i mulitnih uzoraka, korišćeni su, termičke metode DTA i TG analiza, infracrvena spektroskopska IR analiza, rentgenostruktorna XRD analiza i mikroskopske SEM i HRSEM analize.

U eksperimentalnom delu ovog rada, promena mase uzorka tokom zagrevanja dobijena je snimanjem TG krivih na instrumentu MOM (D-1500). Približno iste mase uzoraka (800 mg), su zagrevane istom brzinom zagrevanja $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do 1000°C , izuzev nekoliko uzoraka, gde je praćena potpuna transformacija gela u mulit, a gde je brzina zagrevanja iznosila $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, pri čemu je krajnja temperatura zagrevanja bila 1300°C . Promena mase pri zagrevanju je izračunavana na osnovu dovivene termogravimetrijske krive. Temperatura nastanka mulita je detektovana pomoću diferencijalne termičke analize, na osnovu pojave egzotermnih pikova.

Za IR spektroskopiju primenjen je instrument Perkin Elmer 579, a ispitivanja su izvedena u intervalu talasnih brojeva $4000\text{ do }400\text{ cm}^{-1}$. Za ispitivanje je primenjena metoda KBr pilule, pri koncentraciji uzorka od 2.5 mas. %.

Karakterizacija XRD uzoraka je urađena na Philips difraktometru (PW 1373) metodom praha pri istim instrumentalnim uslovima (anoda $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5148\text{ \AA}$). Za identifikaciju mulitne faze, koja je bila predmet istraživanja u ovom radu, korišćena je **ASTM** kartica **15-776**.

U eksperimentalnom delu ovog rada, mikrostruktura termički obrađenih gelova i uzoraka mulita je analizirana pomoću skening elektronskog mikroskopa JEOL JSM 36. Za karakterizaciju uzoraka pripremljen je sveži lom, koji je zatim neparavan zlatnom prevlakom da bi se obezbedila provodnost elektrona u posmatranoj oblasti.

2.3. REZULTATI

Eksperimentalni rezultati su obrađeni u tri dela :

- a.) u prvom delu je analiziran uticaj procesnih promenljivih na nastanak mulita u toku polimernog sol-gel procesiranja mulita.
- b.) u drugom delu je analiziran uticaj fluornog jona, kao primese, u polimernom mulitnom gelu na nastanak mulita.
- c.) u trećem delu je analiziran uticaj "seeding"-a takođe u polimernom mulitnom gelu na nastanak mulita.

2.3.1. Uticaj procesnih promenljivih na dobijanje mulita

Uticaj procesnih promenljivih na nastanak mulita je analiziran u okviru rezultata, koji su se odnosili na polimerno sol-gel procesiranje mulita, sa izuzetkom uzorka M-1, gde je smeša Si-alkoksida i Al -alkoksida pripremljena prema proceduri navedenoj u eksperimentalnom delu, pri niskoj vrednosti, $\text{pH} < 2$, uz dodavanje HCl kao katalizatora i regulatora pH. U slučaju dobijanja mulitnog gela, pod oznakom B-1, za razliku od ostalih uzoraka, Al nitrat nanohidrat je doziran u TEOS. Polimerni gelovi dobijeni mešanjem TEOS-a i Al nitrata nanohidrata, su pripremani na načine koji su opisani u eksperimentalnom delu, pri čemu su menjane procesne promenjive: pH, R, stepen razblaženja, temperatura geliranja, polazni reaktanti. Eksperimentalni rezultati su posebno analizirani u delu koji se odnosi na geliranje, a posebno u delu koji se odnosi na transformaciju gela u mulit.

2.3.1.1. Uticaj procesnih promenljivih na nastanak mulitnog gela

Mulitni gelovi su dobijeni pri uslovima prikazanim u tabeli 2.1. Vremena geliranja i izgled gelova nakon geliranja i sušenja dati su u tabeli 2.5.

Tabela 2.5 Vremena geliranja i izgleda gela nakon geliranja i nakon sušenja na $T=110\text{ }^{\circ}\text{C}$

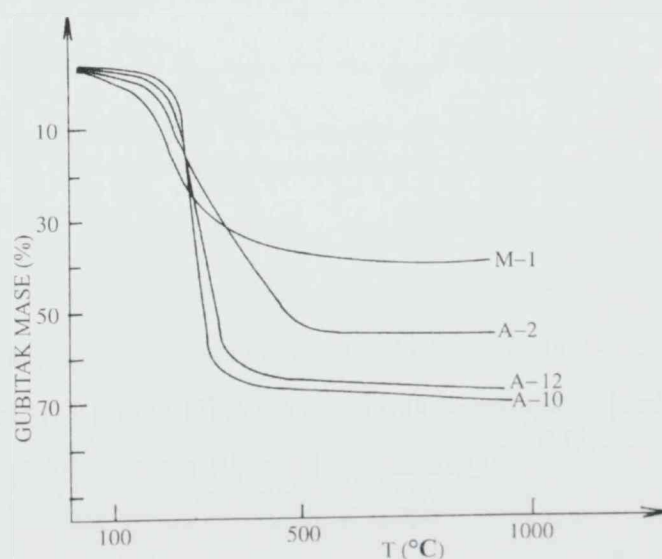
	Vreme geliranja	Izgled gela nakon	Izgled gela nakon
M-1	1	mutan	mutan
A-1	1	transparentan	mutan žuti gel
A-2	1.5	transparentan	mutan žuti gel
A-3	1.5	transparentan	mutan žuti gel
A-4	21	mutan	mutan
A-5	7	zamućen	mutan
A-7	18	zamućen	mutan
A-8	1	mutan	mutan
A-10	7	mutan	beo
A-11	-	nije gelirao	-
A-12	1	zamućen	mutan
A-13	-	nije gelirao	-
A-15	1	zamućen	mutan
DG		žut	braon
B-1	1	mutan	mutan

Rezultati iz tabele 2.5 pokazuju da u zavisnosti od vrednosti procesnih parametara, gel menja svoj izgled. U uslovima većih vrednosti pH i geliranja pri većoj količini vode (tabela 2.1, uzorci A-5, A-7, A-12, A-15), gel je zamućen i postaje mutan nakon sušenja. U slučaju uzoraka gelova A-1, A-2, A-3, dakle gelova koji su pripremljeni pri niskoj vrednosti pH ($\text{pH}=1$ i $T_{\text{geliranja}}=60\text{ }^{\circ}\text{C}$), izgled gela je transparentan da bi nakon sušenja postao žut. Rezultati u tabeli 2.5 pokazuju da u vremenskom roku od 2 meseca, uzorci A-11 i A-13, koji su ostavljeni da geliraju na sobnoj temperaturi pri $\text{pH}=1$ i $\text{pH}=4$ sa manjom količinom vode za hidrolizu ($R=27$ i $R=65$), u odnosu na uzorke pripremljene pri istim pH uslovima nisu gelirali. Za razliku od prethodno navedenih uzoraka, uzorci mulitnih gelova A-4, A-5 i A-7, koji sadrže nešto veću količinu vode (R veći od 83), a pripremljeni su pri sličnim pH uslovima i ostavljeni da geliraju na sobnoj temperaturi, su u toku praćenja eksperimenta gelirali. Ako se uzmu u obzir sve procesno promenljive veličine, jasno se uočava da je na izgled gela odlučujući uticaj imala pH vrednost polazne smeše i količina vode koja je učestvovala u hidrolizi, tako da su polazne smeše pripremljene pri $\text{pH}=1$ i $R=27$, nakon geliranja bili transparentni, a nakon sušenja su pokazali bledo žuti izgled. U slučaju procesiranja iz polaznih smeša pri većoj vrednosti pH ($\text{pH}>4$, uzorci A-7, A-10, A-12, A-15), dobijaju se mutni gelovi.

Uzorak B-1 je pripremljen pri istim uslovima kao i uzorak A-2 ($\text{pH}=1$, $R=27$, $T_{\text{geliranja}}=60\text{ }^{\circ}\text{C}$) sem načina doziranja reaktanata. Da bi se na samom početku procesiranja postigao mali stepen razblaženja, u slučaju uzorka B-1, aluminijum nitrat nonahidrat je doziran u TEOS. Uzorak je u ovom slučaju relativno brzo gelirao (u vremenskom periodu manjeg od jednog dana), a izgled gela je za razliku od uzoraka A-1, A-2, A-3 bio mutan.

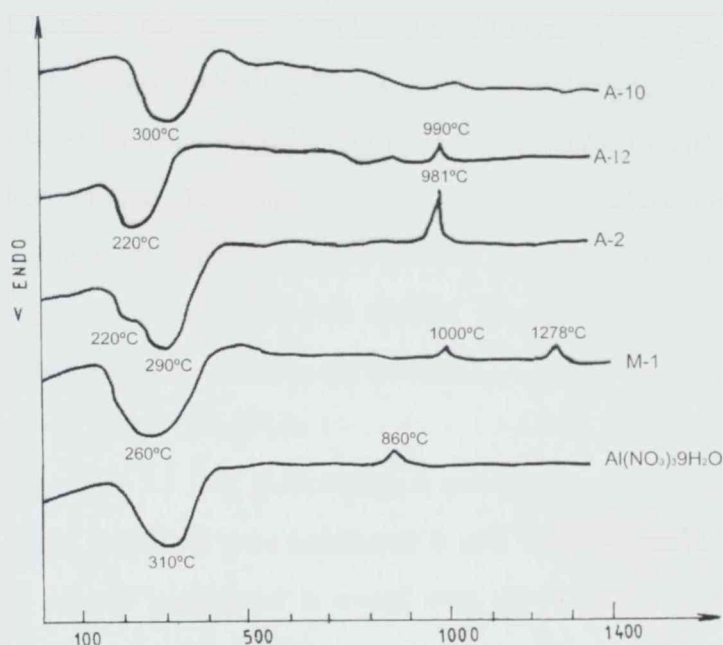
Kada je kao polazni reaktant umesto aluminijum nitrata nanohidrata korišten aluminijum-sec-butoksid ($\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3 - \text{AlBu}$), uslovi za dobijanje mulitnog sola su bili nešto izmenjeni. Zbog velike viskoznosti polazne smeše i male rastvorljivosti $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ u etil alkoholu, upotrebljena je velika količina vode (315 mol H_2O po molu TEOS-a), što je za posledicu imalo brzu hidrolizu i kraće vreme geliranja u odnosu na ostale uzorke mulitnog gela, tj. geliranje pri velikoj zapremini. Međutim i pored niskih pH uslova geliranja ($\text{pH}=1$ i $T_{\text{geliranja}}=60^\circ\text{C}$), gel je postao mutan za razliku od ostalih uzoraka A-1, A-2, A-3 pripremljenim pri istim pH uslovima i istoj temperaturi geliranja, koji su nakon geliranja ostali transparentni.

U cilju analize uticaja pH vrednosti polaznog sola, kojeg čine Al i Si polazni reaktanti dozirani u stehiometrijskom odnosu mulita, na gel strukturu i na tokove transformacije mulitnog gela u mulit, na sl.2.4 su prikazani TG rezultati, a na sl.2.5 su prikazani DTA rezultati ispitivanja uzoraka mulitnih gelova M-1, A-2, A-10, A-12, pripremljenih pri različitim pH vrednostima polazne smeše reaktanata ($\text{pH}=1$, $\text{pH}=4$ i $\text{pH}=8$). Kod uzorka M-1 polazni reaktanti su bili, $\text{Al}^8(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ kao nosilac Al prekursora i TEOS kao nosilac Si rekursora. Kod ostalih uzoraka, umesto $\text{Al}^8(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ korišten je Al nitrat nanohidrat, dok je TEOS ostao nosilac Si prekursora.



Slika 2.4. Rezultati TG ispitivanja uzoraka Al nitrata nanohidrata i mulitnih gelova M-1, A-2, A-10 i A-12, dobijenih pri različitim uslovima procesiranja .

Rezultati sa slike 2.4. pokazuju, da je gubitak mase u toku termičke obrade najintenzivniji u intervalu 140–320°C. Najmanju vrednost gubitka mase, pokazuje uzorak M-1 (34.97 %), dok gel pripremljen pri većoj vrednosti pH (A-10), pokazuje veći gubitak mase (70 %). Analizirajući nagib TG krive, uočava se da je nagib kod uzoraka gelova A-12 i A-10, pripremljenih pri većim pH vrednostima i većom količinom vode u odnosu na uzorak gela A-2, više strmiji nego kod pomenutog gela A-2, što ukazuje da gelovi A-12 i A-10 u toku termičke obrade brže se oslobađaju organskih komponenti nego gel pripremljeni pri pH=1 (uzorak A-2).



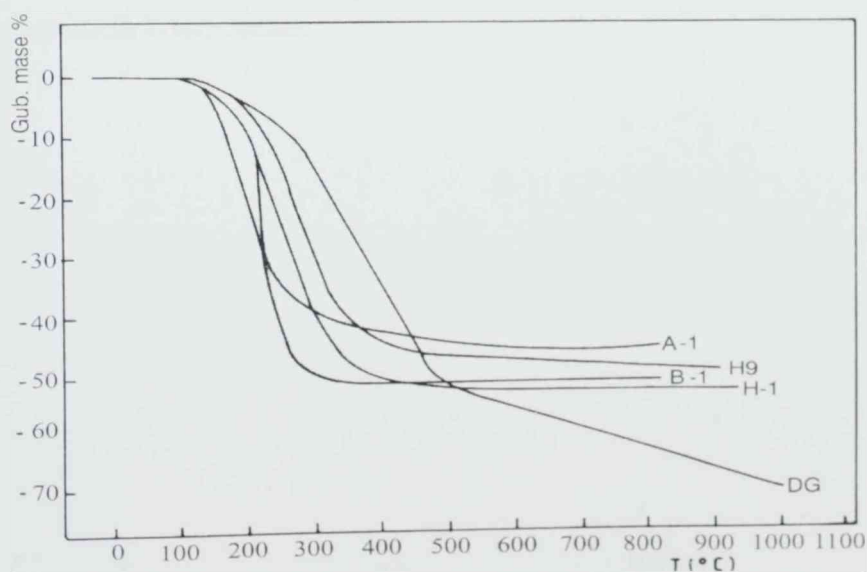
Slika 2.5. Rezultati DTA uzoraka Al nitrata nanohidrata i mulitnih gelova M-1, A-2, A-12, A-10

Na slici 2.5. se kod uzorka mulitnog gela M-1, pripremljenog iz dva aloksida, pri pH=1 i $T_{\text{geliranja}}=60^{\circ}\text{C}$, uočava endotermni pik na 260°C, pri čemu se procesi vezani za endotermnu reakciju protežu u intervalu 100- 440°C. Da bi bolje protumačili rezultate DTA, na slici 2.5 dat je i prikaz DTA od Al-nitrata nanohidrata. Kod ostalih uzoraka, kod kojih je nosilac Al prekursora bio Al-nitrat nanohidrat i koji su pripremljeni pri različitim pH uslovima (pH=1, pH=4, pH=8), uočeno je sledeće. Kod uzorka A-2, pripremljenog pri pH=1, uočena su dva endotermna pika, na 220 i 290°C, pri čemu se oblast u kojoj se odvija endotermna reakcija, kreće u intervalu 130 do 400°C. Kod uzorka A-12, pripremljenog pri pH=4, uočen je endotermni pik od 220°C, pri čemu se oblast endotermne reakcije proteže u intervalu temperatura 170–300°C. U slučaju uzorka A-10, pripremljenog pri pH=8, mali

endotermni efekat je uočen na 300°C, pri čemu se oblast endotermne reakcije kreće u uskom temperaturnom intervalu 260–320°C.

U cilju praćenja uticaja stepena razblaženja, viskoznosti polaznog sola i količine vode koja učestvuje u hidrolizi, na nastanak mulita, na slici 2.6. su prikazani rezultati TG ispitivanja, a na slici 2.7. su prikazani rezultati DTA ispitivanja uzoraka mulitnih gelova A-1, A-3, DG, B-1, H-1 i H-9. Svi navedeni gelovi su pripremljeni pri istim pH uslovima ($\text{pH}=1$) i gelirali su na istoj temperaturi ($T_{\text{geliranja}}=60^\circ\text{C}$). Mulitni gelovi A-1 i A-3 su pripremljeni pri potpuno identičnim uslovima kao i uzorak mulitnog gela A-2, pri čemu se jedina razlika odnosila na stepen razblaženja. Mulitni gelovi DG i B-1, su takođe pripremljeni pri istovetnim uslovima kao i uzorak mulitnog gela A-2, pri čemu jedina razlika se odnosila na viskoznost polaznog rastvora. U slučaju uzorka mulitnog gela B-1, zbog promenjenog načina doziranja polaznih reaktanata (alkoholni rastvor Al nitrata nanohidrata je doziran u TEOS), početni uslovi geliranja su postignuti pri povišenoj viskoznosti polaznog mulitnog sola. U slučaju uzorka mulitnog gela DG, dodatkom glicerola je takođe postignuto geliranje pri povišenoj viskoznosti polaznog mulitnog sola u odnosu na uzorke A-1, A-3, H-1 i H-9.

Uzorci mulitnog gela H-1 i H-9 se razlikuju u sadržaju kristalne vode. Uzorak H-1 je na početku procesiranja mulitnog gela sadržavao 3 mol H_2O po molu TEOS-a, dok uzorak H-9 kao i ostali uzorci analizirani u ovom setu eksperimenata, je sadržavao početnu količinu od 27 mol H_2O po molu TEOS-a.

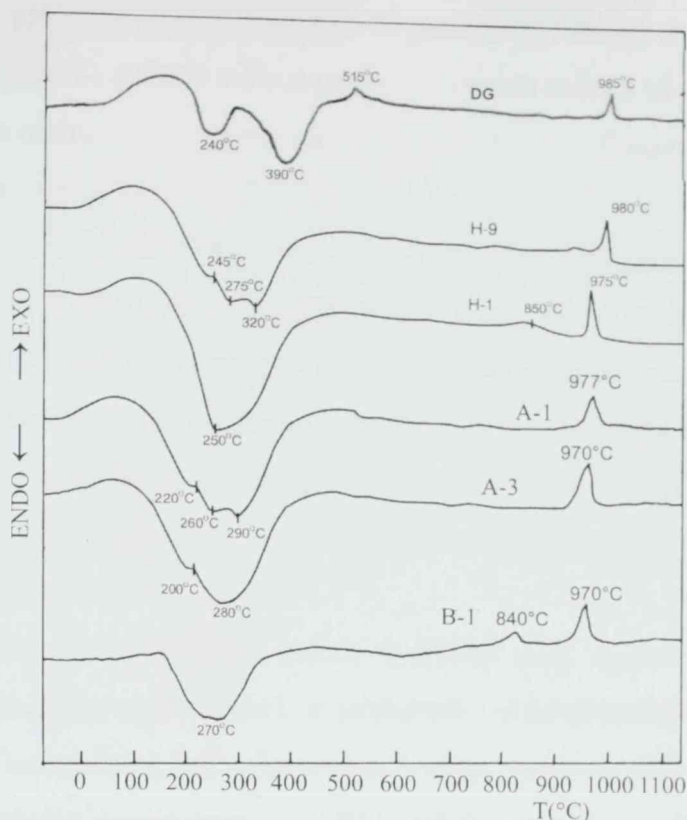


Slika 2.6. Rezultati TG ispitivanja mulitnih gelova A-1, DG, B-1, H-1 i H-9

Rezultati sa slike 2.6. pokazuju, da se gubitak mase u toku termičke obrade kod svih uzoraka kreće u intervalu 100–500°C, izuzev kod uzorka mulitnog gela DG, kod kojeg se proces gubitka mase završava tek na 1000°C. Gubitak mase, u toku termičkog zagrevanja je najveći u oblasti 150-300°C. Najnižu vrednost pokazuje uzorak B-1 (42 %), dok uzorak mulitnog gela DG, pripremljen sa dodatkom glicerola i koji je gelirao pri velikoj zapremini, pokazuje najveći gubitak mase (65.39 %). U ostalim slučajevima, gubici mase u toku termičke obrade su približno istih vrednosti i kreću se u intervalu (48 –53 %).

U cilju ispitivanja uticaja količine vode na tokove geliranja i transformacije gela u mulit, izvedena su ispitivanja uzoraka mulitnih gelova H-1 i H-9. Utvrđeno je, da uzorak H-1 sa manjim sadržajem vode na samom početku dobijanja gela, nakon termičke obrade pokazuje veći gubitak mase (52.95 %) u odnosu na uzorak H-9 sa 9 puta većom količinom vode, koja učestvuje u hidrolizi TEOS-a. Ovaj rezultat ukazuje, da veći gubitak mase nije uzrokovan sa većim sadržajem količinom vode u polaznom solu, već većim sadržajem zaostalih organskih grupa nakon sušenja gela.

Analiza nagiba TG krive uzoraka DG i A-1, pokazuje da kod uzorka mulitnog gela DG, kome je u cilju poboljšanja osobina gela u toku procesa sušenja, prisutnom etil alkoholu dodat glicerol, do završetka reakcije razlaganja pratećih komponenti dolazi znatno kasnije nego kod uzorka mulitnog gela A-1. TG podaci na slici 2.6. pokazuju veći gubitak (65,39 %) kod uzorka DG nego kod uzorka A-1 (48.47 %). Prikazani rezultat, takođe ukazuje da se tokom termičke obrade gela kod uzorka DG, zadržala veća količina sagorljivih organskih komponenti.



Slika 2.7. Rezultati DTA ispitivanja uzoraka mulitnih gelova B-1, A-3, A-1, H-1, H-9 i DG

Sa slike 2.7. na kojoj su prikazani rezultati DTA ispitivanja uzoraka mulitnih gelova B-1, A-1, A-3, DG, H-1 i H-9, u intervalu konsolidacije gela do 600°C , se uočavaju endotermni pikovi u intervalu $150\text{--}320^{\circ}\text{C}$. Kod uzorka mulitnog gela A-3, sa većim stepenom razblaženja u odnosu na uzorak A-1, prisutna su 2 endotermna pika na 200 i 280°C , dok kod uzorka A-1, su prisutna 3 endotermna pika i to na temperaturama 220 , 260 i 290°C . Kod uzorka DG, kojem je dodat glicerol, endotermni pik se pojavio na temperaturama 240 i 390°C . Kod uzorka B-1, uočena je pojava samo jednog endotermnog pika i to na temperaturi od 270°C . Slično, kao i uzorak A-1, uzorak mulitnog gela H-9, pokazao je 3 endotermna pika na nešto višim temperaturama 245 , 275 , 320°C , dok kod uzorka H-1, uočen je samo jedan endotermni pik na 250°C .

2.3.1.2. Uticaj procesnih promenljivih na transformaciju gela u mulit

Transformacija gela u mulit, praćena je pomoću DTA i XRD analize. Rezultati DTA su prikazani na slikama 2.5. i 2.7., a rezultati XRD ispitivanja, su prikazani na slikama 2.8, 2.9, 2.10, 2.11 i 2.12. Sa slike 2.5 se uočava da kod uzorka mulitnog gela M-1,

pripremljenog pri $\text{pH}=1$ uz $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ kao Al-prekursor, nastaju 2 egzotermna pika, na 1000°C (slabije izražen) i 1278°C (više izražen). U slučaju uzorka M-1, se jasno uočava da se proces nastanka mulita odvija sporo, tako da egzotermni pik pokazuje, da je mulitizacija postignuta tek na temperaturi od 1278°C .

U slučaju uzoraka mulitnih gelova A-2, A-10 i A-12, pripremljenih iz aluminijum nitrata nanohidrata, pri $\text{pH}=1$, $\text{pH}=4$ i $\text{pH}=8$, pojava oštrog egzotermnog pika kod uzorka A-2 je uočena na 981°C , a slabije izražen razvučeni egzotermni pik na 990°C , je uočen kod uzorka mulitnog gela A-12, pripremljenog pri $\text{pH}=4$. Isti egzotermni pik kod uzorka A-10 se nije pojavio, što ukazuje da u toku termičke obrade mulitnog gela pripremljenog pri $\text{pH}=8$ nije postignuta kristalizacija mulitnog gela i samim time nije došlo do nastanak mulita na temperaturi od 1000°C .

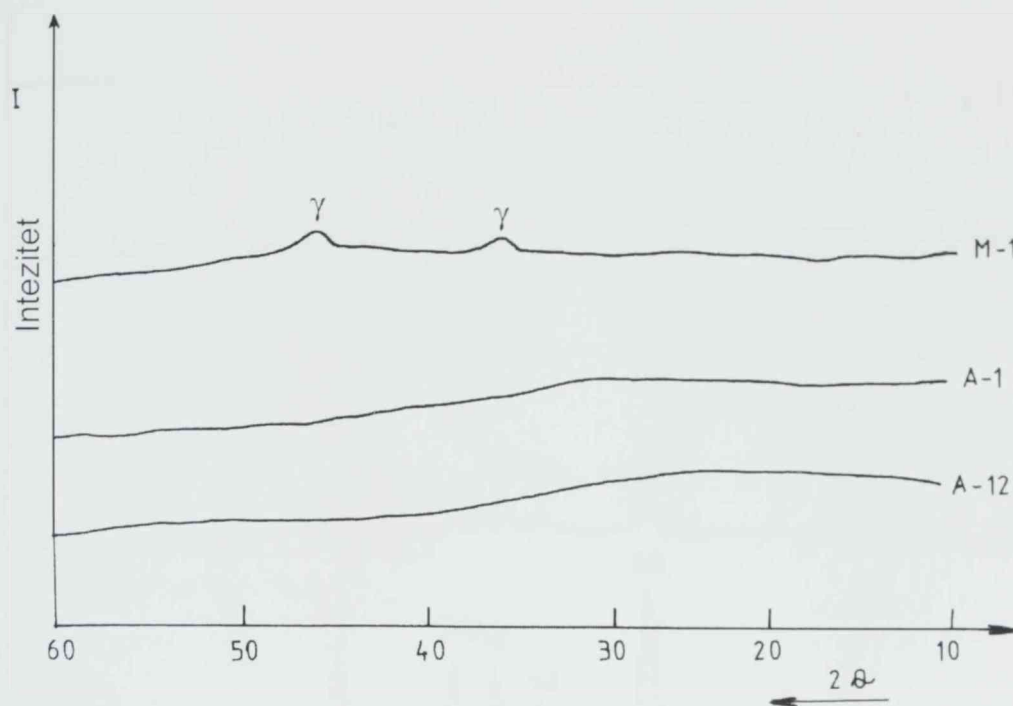
Sa slike 2.7. se uočava, da uzorci mulitnog gela, pripremljeni pri istim pH vrednostima polaznog rastvora ($\text{pH}=1$), u zavisnosti od karakteristika polaznih rastvora, pokazuju različite temperature nastanka mulita. Uzorci mulitnog gela A-1 i A-3, pokazuju oštre egzotermne pikove na temperaturi od 977 i 970°C respektivno. Uzorak mulitnog gela B-1, pokazuje dva egzotermna pika, prvi koji je slabije izražen na 840°C , a drugi nešto više izraženiji na temperaturi 970°C . Uzorak mulitnog gela DG, pripremljen uz dodatak glicerola, takođe pokazuje prisustvo dva egzotermna pika. Prvi koji je slabo izražen, pojavljuje se na temperaturi od 515°C , a drugi, koji je nešto oštrij, nastaje na temperaturi od 985°C . Kod uzoraka mulitnog gela H-1, uočen je slabo izražen, a vrlo raširen pik na 850°C i izražen, a oštar pik na 975°C . Kod uzorka mulitnog gela H-9, sa slike 2.8., je uočen samo oštar pik na 980°C nešto slabijeg intenziteta u odnosu na uzorak H-1. Preko DTA rezultata mulitnih gelova A-1, A-2, A-3, pripremljenih pri istovetnim procesnim uslovima sem stepena razblaženja, odnosno sem koncentracije rastvarača prikazanih na slikama 2.5 i 2.7., a čije su vrednosti posebno iskazane u tabeli 2.6., analiziran je uticaj stepena razblaženja polaznih reaktanata u etil alkoholu na temperaturu nastanka mulita.

Tabela 2.6. Uticaj stepena razblaženja na temperaturu nastanka mulita

Uzorak	Stepen razblaženja mol alkohol/mol Al-nitrat	Tempertura nastanka mulita ($^\circ\text{C}$)
A-2	10	981
A-1	12.5	977
A-3	16.5	970

Rezultati prikazani u tabeli 2.6., ukazuju načinjenicu, da najnižu temperaturu nastanka mulita pokazuje uzorak A-3, sa najvećim stepenom razblaženja (16.5 mol

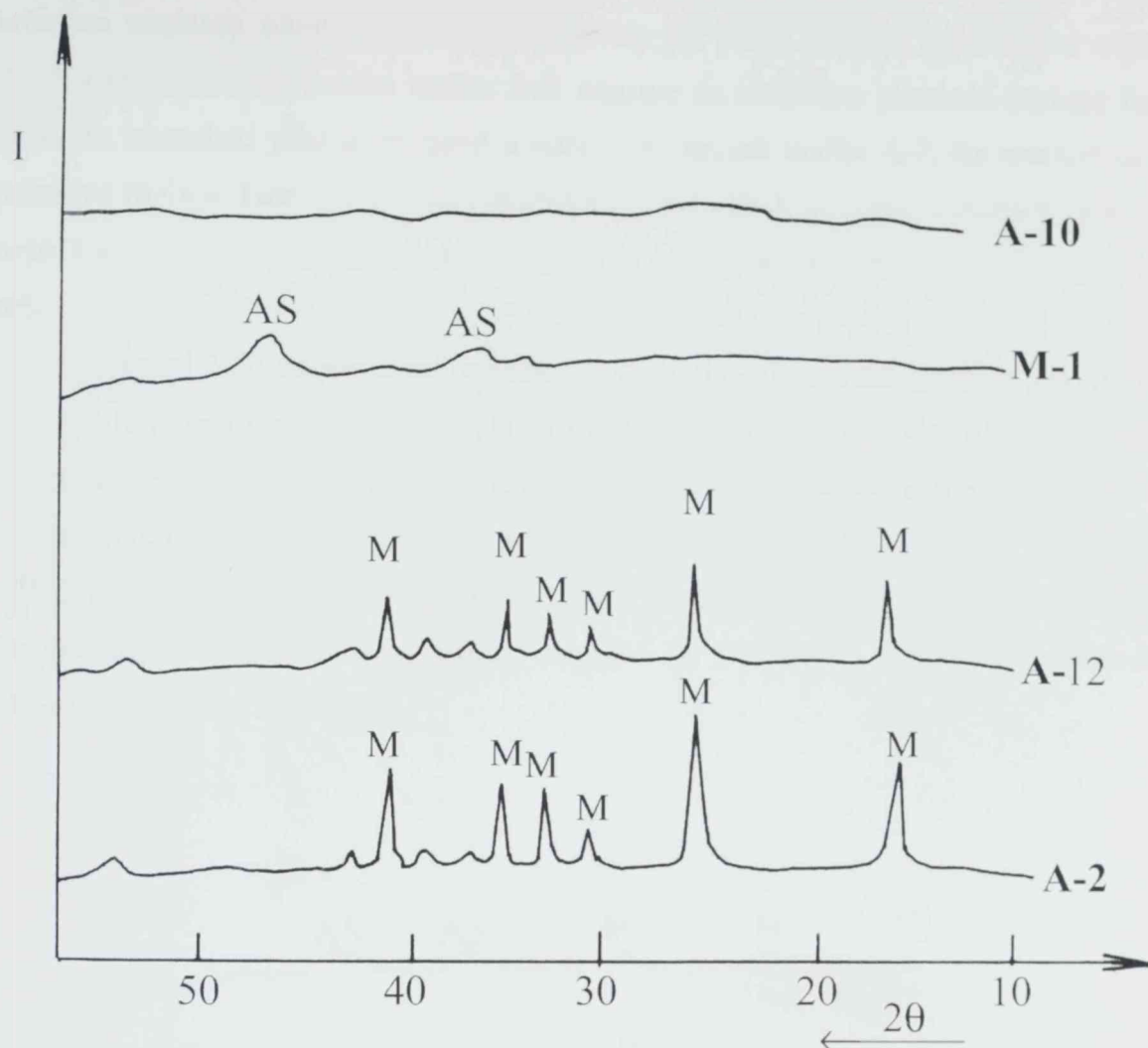
alkohol/mol Al-nitrat). Na slici 2.8. su prikazani rezultati XRD uzoraka mulitnih gelova M-1, A-2, A-12, kalciniranih na $T=600^{\circ}\text{C}$.



Slika 2.8. XRD uzorka mulitnih gelova A-12, A-1 i M-1, kalciniranih na $t=600^{\circ}\text{C}$ u toku jednog sata

Sa slike 2.8., može se uočiti, da kod uzoraka mulitnih gelova A-1 i A-12, u toku termičke obrade do 600°C , nije formirana kristalna faza, tako da su oba uzorka, bez obzira da li su gelirali pri $\text{pH}=1$ ili $\text{pH}=4$, do 600°C ostali nekristalni. U slučaju mulitnog gela M-1, rašireni pikovi na $37,5^{\circ}$ i 46° oznake γ , ukazuju da se u toku kalcinacije na 600°C , pojavila slabo izražena niskotemperaturna kristalna forma $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Na slici 2.9. su prikazani rezultati XRD uzoraka mulitnih gelova M-1, A-2, A-7 i A-10, dobijeni pri različitim pH vrednostima i termički obrađenim na temperaturi od 1000°C u toku 1.5 sat.

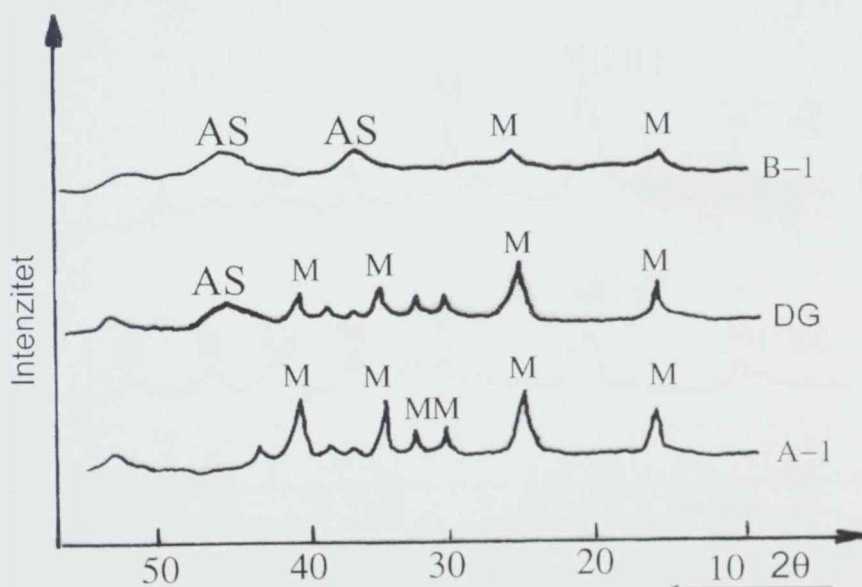


Slika 2.9. Rezultati XRD ispitivanja uzoraka mulitnih gelova, A-2, A-12, M-1 i A-10, termički obrađenih na temperaturi od 1000 °C u toku 1.5 sata.

Sa slike 2.9., se na osnovu položaja i intenziteta difrakcionih pikova, vidi da se mulitni gel M-1, pripremljen iz smeše dva alkoksida, u toku termičke obrade na temperaturi od 1000°C, većim je delom ostao nekristalan. Vrlo slabo izraženi pikovi na položaju $2\theta=37.8^\circ$ i 46° , označeni sa **AS**, ukazuju na pojavu prateće kristalne forme slične mulitu. Na slici 2.9. kod uzorka mulitnog gela A-10, pripremljenog pri pH=8, nije uočen ni jedan pik, što podrazumeva da se u toku termičke obrade na 1000°C nije pojavila nijedna kristalna faza. Veliki broj oštih pikova kod uzorka mulitnog gela A-2, termički obrađenih na 1000°C, ukazuju na dobro razvijenu kristalnu strukturu, pri čemu položaj i intenzitet pikova ukazuju da se u toku termičke obrade, obrazovala isključivo mulitna faza. Prisutna kristalna faza predstavlja specifični sol-gel mulit, koji se razlikuje od ortorombičnog mulita na poziciji pika pri uglu $2\theta=26^\circ$, gde nije došlo do cepanja pika. Prisustvo velikog broja oštih pikova koji odgovaraju mulitu kod uzorka A-12, takođe ukazuje na dobro razvijenu

kristalnu strukturu mulitnog gela pripremljenog pri $\text{pH}=4$. Položaj pikova kod uzorka A-12, kao i u slučaju uzorka mulita A-2, ukazuje na isključivo prisustvo mulitne faze, međutim intenziteti pikova su manji u odnosu na uzorak mulita A-2, što ukazuje da je prisustvo mulitne faze kod uzorka pripremljenog pri $\text{pH}=4$, izraženo u manjem procentu nego kod uzorka mulita A-2, pripremljenog iz smeše polaznih mulitnih reaktanata pri $\text{pH}=1$.

Na slici 2.10., su prikazani rezultati XRD ispitivanja uzoraka mulitnih gelova A-1, DG i B-1, pripremljenih pri istim pH uslovima polaznog rastvora ($\text{pH}=1$), uz različitu viskoznost polaznog sola i različiti način doziranja Al i Si prekursora, termički obrađenih na temperaturi od 1000°C u toku 1-og sata. U slučaju uzorka A-1, pretpostavka je da je visoki stepen razblaženja uslovio obrazovanje manje razgranatih gel struktura, dok u slučaju uzoraka DG i B-1, polazni rastvor je obezbedio uslove za formiranje visokorazgranate gel strukture.

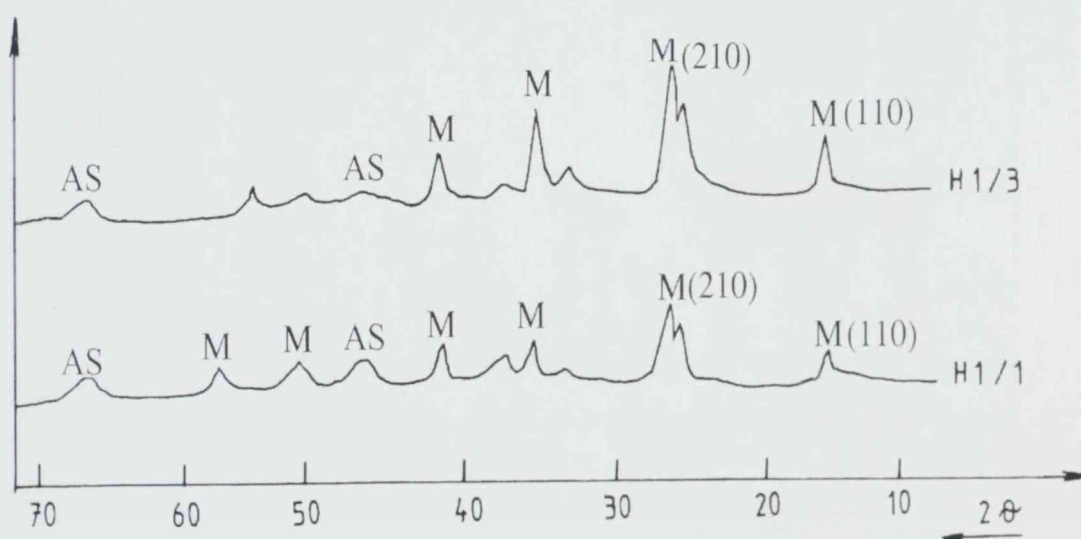


Slika 2.10. Rezultati XRD ispitivanja uzoraka mulitnih gelova A-1, DG i B-1, termički obrađenih na $t=1000^\circ\text{C}$ u toku jednog sata

Sa slike 2.10. se uočavaju značajne razlike u intenzitetu pikova, uzoraka dobijenih iz istih polaznih reaktanata pri istim pH uslovima, istoj vrednosti R, pri istoj temperaturi geliranja pri čemu se razlika jedino odnosi na početno stanje gela. U slučaju dobijanja mulita iz uzorka A-1, nakon termičke obrade, prisutni su pikovi koji predstavljaju isključivo mulitnu fazu (oznaka **M**). Kod uzoraka B-1, kod kojeg je početak geliranja uslovljen većom zapreminom gela (veći gubitak mase, sl.2.6.), u odnosu na uzorak A-1,

nakon termičke obrade na 1000°C , dobijen je mali broj slabo izraženih pikova, koji ukazuju na slabo prisustvo kristalnih faza. Na osnovu položaja i intenziteta pikova, uočeno je pored prisustva mulitne faze i prisustvo prateće alumosilikatne faze slične mulitu na položaju pika $2\theta=37.8^{\circ}$ i 46° (oznaka **AS**). Na osnovu intenziteta pikova, koji se odnose na prateću alumosilikatnu fazu sličnu mulitu i pikova koji se odnose na mulitnu fazu (**M**), takođe je uočeno ,da je prisustvo mulitne faze kod uzorka B-1, manje u odnosu na prisustvo prateće faze slične mulitu. Mada su DTA rezultati uzorka B-1, pokazali egzotermni pik na 970°C ,u toku termičke obrade mulitnog gela na 1000°C , kristalna faze se slabo razvila, ovome razlog može biti različita istorija termičke obrade pri zagrevanju DTA uzoraka i XRD uzoraka.

Na slici 2.11. prikazani su rezultati XRD ispitivanja uzoraka mulitnog gela H-1/1 i H-1/3, koji su pripremljeni pri istim uslovima, a termički su obrađeni na $T=1000^{\circ}\text{C}$ u toku od 1 sat i (uzorak H-1/1) i u toku 3 sata(uzorak H-1/3).

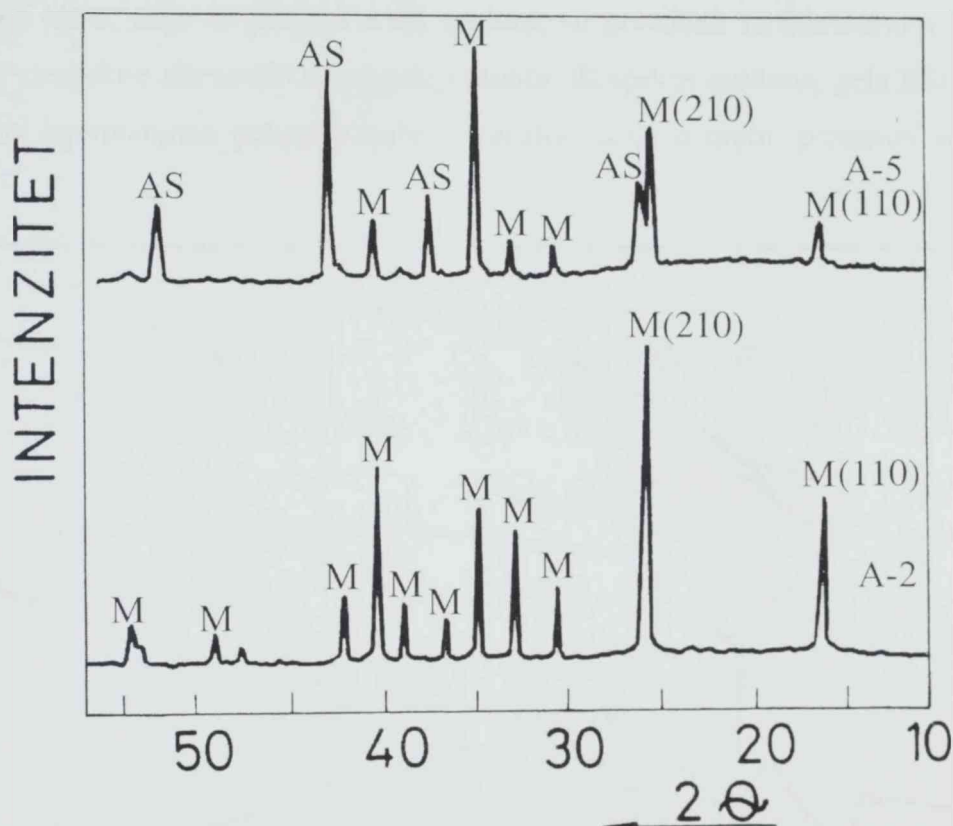


Slika 2.11 Rezultati XRD ispitivanja uzoraka mulitnog gela H-1/1, termički obrađenog na 1000°C u toku 1 sat i H-1/3, termički obrađenog na 1000°C u toku 3 sata.

Sa slike 2.11. je uočeno kod uzorka H-1/1, nakon termičke obrade na 1000°C u toku 1 sat, na osnovu položaja pikova i njihovih intenziteta, da se pri dati uslovima dobro razvila kristalna struktura. Položaj pikova je pokazao, da pored mulitne faze je prisutna i prateća faza slična mulitu, na što su ukazali položaji pikova ($2\theta = 45,9^{\circ}$; $66,7^{\circ}$). Intenziteti pikova (110) i (210), koji ukazuju na prisustvo mulita, su povećani za 60% u odnosu na isti uzorak koji je termički obrađen na istoj temperaturi ali u toku jednog sata. Posmatrajući

istu sliku, uočeno je da intenziteti pikova koji odgovaraju prisustvu prateće alumosilikatne faze slične mulitu, su smanjeni su na polovinu. Difrakcioni pik (210) kod uzorka H-1, pokazuje dodatnu refleksiju nakon termičke obrade na 1000°C i nakon 1 sat i nakon 3 sata.

Prethodni rezultati XRD uzoraka mulitnih gelova, termički obrađeni na 1000°C, su pokazali da u zavisnosti od uslova procesiranja na datoj temperaturi termičke obrade od 1000°C, može nastati samo mulitna faza ili mulitna faza zajedno sa slabo izraženom pratećom alumosilikatnom fazom slična mulitu. Da bi utvrdili razvoj kristalnih faza u toku daljne termičke obrade, na slici 2.12. su prikazani rezultati XRD uzoraka mulitnih gelova A-2 i A-5, pripremljenih pri pH=1 i pH=4 i termički obrađenih na 1300°C u toku 2 sata.

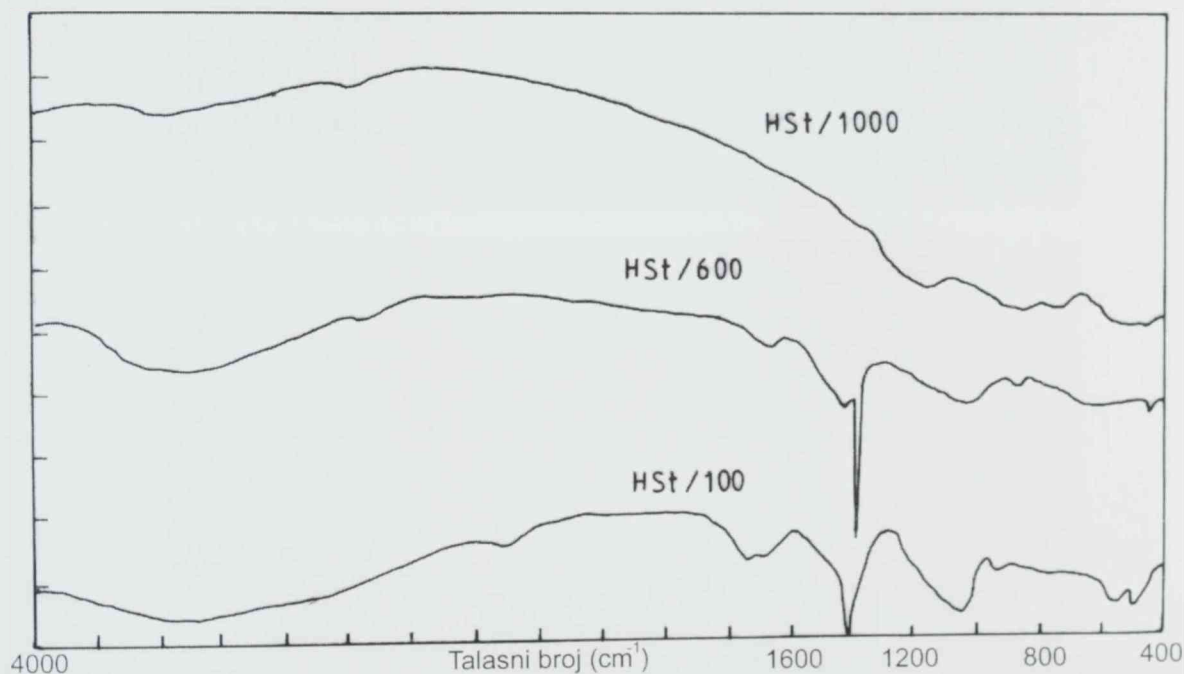


Slika 2.12. Rezultati XRD ispitivanja uzoraka mulitnih gelova A-2 i A-5, termički obrađenih na 1300°C u toku 2 sata

Sa slike 2.12 se vidi, da su oba uzorka u toku daljne termičke obrade do 1300°C, dobro kristalisala na što ukazuje veliki broj oštih difrakcionih pikova. Na osnovu položaja pikova, kod uzorka A-2, identifikovana je samo mulitna faza. Kod uzorka A-5, koji je pripremljen pri pH=4, pored mulitne faze, identifikovana je na položaju pikova $2\theta=25.6^\circ$, 37.8° , 43.3° prateća alumosilikatna faza slična mulitu (oznaka **AS**). Upoređivanjem intenziteta pikova na položajima $2\theta=16^\circ$ i 26° , koji ukazuju na prisustvo mulitne faze, a

koji odgovaraju indeksima refleksija (110) i (210), uočava se da su ti intenziteti kod uzorka A-2, pripremljenog pri pH=1, za oko 60 % veći nego kod uzorka A-5, koji je pripremljen pri pH=4.

Razvoj strukture mulitnog gela u toku termičkog zagrevanja, praćen je preko IR adsorpcione spektroskopije. Analiza je primenjena na uzorku HSt, koji je ponovo pripremljen pri istim uslovima kao i uzorak A-3 (pH=1, $T_{\text{geliranja}} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $R=27$, stepen razblaženja =16.5 mol etil alkohola / mol Al nitrata nanohidrata) i predstavnik je polimernog procesiranja mulita. Apsorcionom IR spektroskopijom su praćene strukturne promene u gelu u toku termičkog zagrevanja na temperaturama 110°C , 600°C i 1000°C . Apsorpcione trake, koje se javljaju u IR spektru, su poređene sa literaturnim podacima [125,141] za spektre alumosilikatnog gela i mulita. IR spektri mulitnog gela HSt, koji je u prethodnim ispitivanjima pokazao najbržu transformaciju u mulit, prikazani su na slici 2.13.

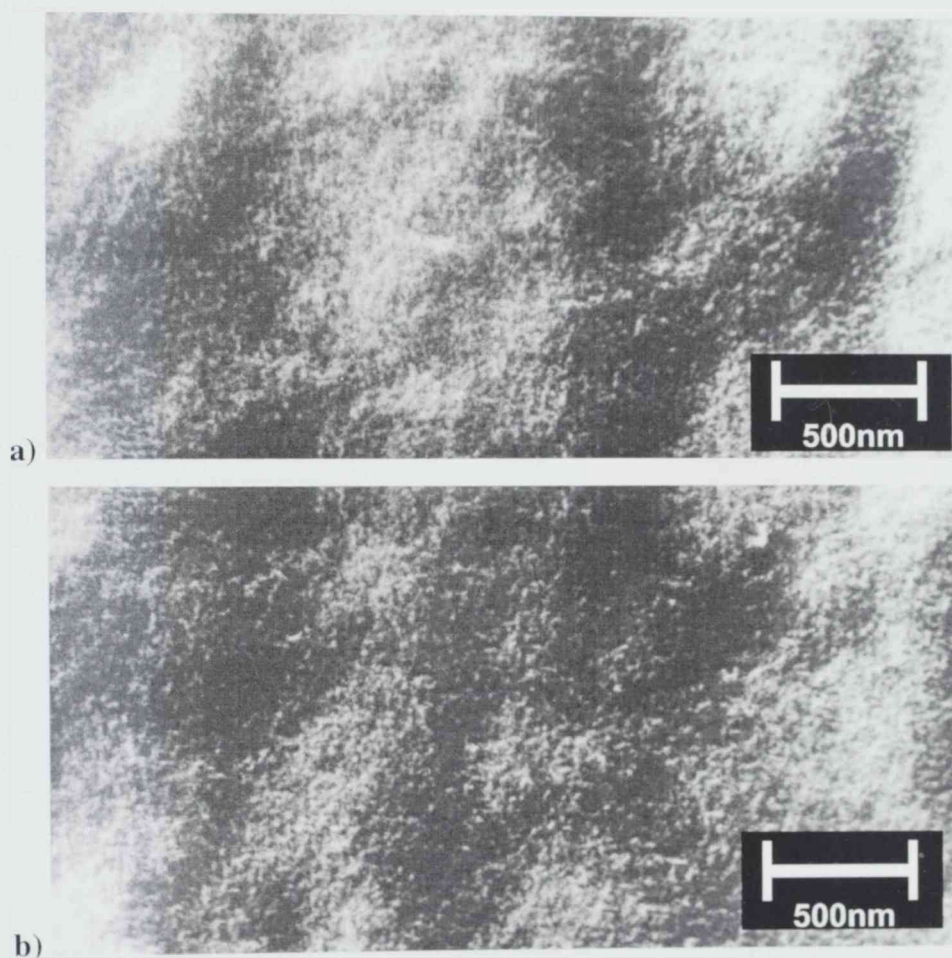


Slika 2.13. IR spektri uzorka mulitnog gela HSt zagrevanih na 110°C , 600°C i 1000°C

Pored karakterističnih vibracionih traka, koje odgovaraju tetraedarskim koordinacijama Si katjona ($1040\text{--}1140\text{ cm}^{-1}$ i $1410\text{--}1540\text{ cm}^{-1}$), tetraedarskim koordinacijama Al katjona ($820\text{--}880\text{ cm}^{-1}$) i oktaedarskim koordinacijama Al katjona ($550\text{--}610\text{ cm}^{-1}$), uočavaju se i trake koje potiču od molekularne i strukturalne vode (pri 1630 cm^{-1} i 3500 cm^{-1}) i prisustva nitrata (pri 1380 cm^{-1}).

Rezultati prikazani na slici 2.13., ukazuju na činjenicu, da su u toku procesiranja mulita iz mulitnog gela, prisutne vibracije koje prouzrokuju Al^{tetr} , Al^{oct} , Si^{tetr} koordinacije i $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ veze. Na samom početku procesiranja (mulitni gel na 110°C), prisutne su koordinacije katjona Al^{tetr} , Al^{oct} , Si^{tetr} , u toku procesiranja, a što to prikazuju podaci IR spektara mulitnog gela termički zagrevanog na 600°C , dolazi do stvaranja $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ veza, a kod uzoraka mulitnog gela HSt, termički zagrevanog na temperaturi od 1000°C , su prisutne $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ veze i Al^{oct} i Si^{tetr} koordinacije katjona.

Na slikama 2.14.a i 2.14.b., su prikazani SEM snimci uzoraka mulitnih gelova A-3 i A-10, kalciniranih na temperaturi od 600°C .

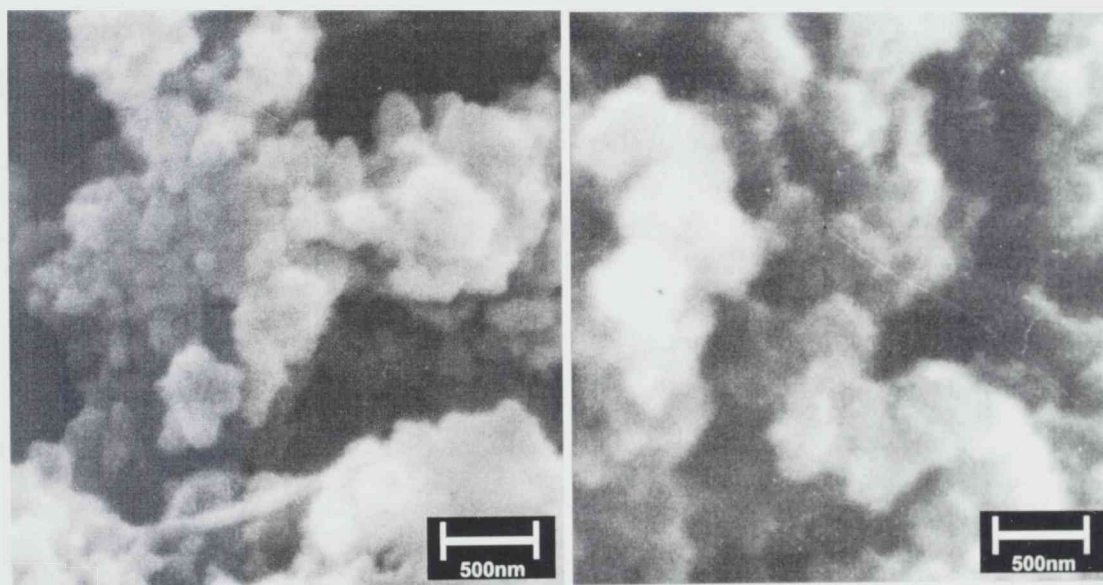


Slika 2.14. SEM snimci uzoraka mulitnih gelova zagrevanih na temperaturi od 600°C u toku 2 sata; a) uzorak A-3, b) uzorak A-10

Izgled mikrostrukturnih konstituenata, koji su nastali nakon kalcinacije na 600°C i nakon termičke obrade na 1000°C , koja je uslovlila nastanak mulita, praćen je preko elektronske skenirajuće mikroskopije (SEM) na uzorku A-3, koji je dobijen polimernim postupkom procesiranja i na uzorku A-10, koji je dobijen koloidnim procesiranjem, pri $\text{pH}=8$.

Na slikama 2.14.a. i 2.14.b. se uočava difuzna mikrostruktura, koju čine zrna povezana u klastere male veličine (ispod 10nm), sastavljeni verovatno od polimernih strukturnih jedinica, koje se obrazuje u toku procesa polimerizacije silike. Nedovoljna izraženost mikrostrukture mulitnih gelova je verovatno posledica polimerne prirode mulitnih prekursora u toku pripreme gela i geliranja. Uzorak mulitnog gela A-2, koji je dobijen pri $\text{pH}=1$, $T_{\text{geliranja}}=60^{\circ}\text{C}$ i $R=27$, pokazuje mikrostrukturu koju čine aglomerati kristalne faze i fine pore veličine od nekoliko nm. U slučaju uzorka A-10, koji je pripremljen sa povećanom količine vode u solu i pri $\text{pH}=8$ uz $T_{\text{geliranja}}=60^{\circ}\text{C}$, uočena je mikrostruktura gela, koja se odlikuje krupnijim aglomeratima i većim porama u odnosu na uzorak mulitnog gela A-2.

Na slikama 2.15. **a** i **b**, prikazani su SEM snimci uzoraka mulita A-2 i A-10, dobijenih termičkom obradom na temperaturi od 1000°C u toku 1.5 sata.



a) b)

Slika 2.15. SEM snimci uzoraka mulita dobijenih termičkom obradom na temperaturi od 1000°C u toku 1.5 sati a) uzorak A-2, b) uzorak A-10

Rezultati SEM analize, prikazani na slikama 2.15.a i 2.15.b., pokazuju da se nakon termičke obrade mulitnih gelova, bez obzira na način procesiranja kod uzoraka mulita A-2 i A-10, razvila neuniformna zrnasta mikrostruktura. Kod uzorka A-2, pripremljenog pri uslovima polimernog procesiranja ($\text{pH}=1$, $T_{\text{geliranja}}=60^{\circ}\text{C}$ i $R=27$), zrna su samo neuniformno raspoređena, dok kod uzorka A-10, koji je pripremljen pri $\text{pH}=8$ uslovima,

zrna su pored neuniformne raspodele povezana još i u grozdove. Procenjena veličina aglomerata, kod oba uzorka, se kreće u intervalu 20–60 nm .

2.3.2.Uticaj primesa na nastanak mulita

2.3.2.1.Rezultati uticaja fluornog jona na nastanak mulitnog gela

Rezultati ispitivanja vremena geliranja i izgleda mulitnog gela sa dopiranim fluornim jonom nakon geliranja i sušenja su prikazani u tabeli 2.8. Pored uzoraka dopiranih fluornim jonom (sa oznakom HF), u tabeli su predstavljeni rezultati ispitivanja mulitnog gela, dobijenog polimernim postupkom ($\text{pH}=1$, $T_{\text{geliranja}}=60^{\circ}\text{C}$) sa oznakom HSt, koji je u prethodnim uslovima ispitivanja pokazao najbržu transformaciju u mulit .

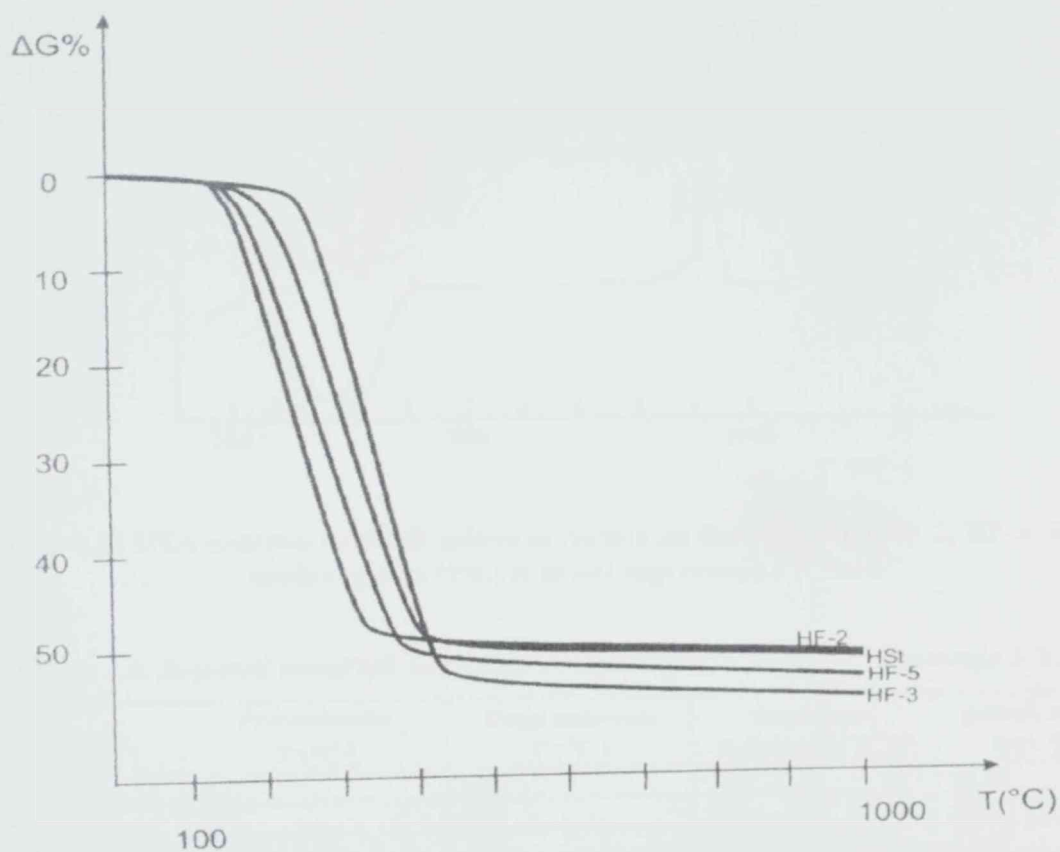
Tabela 2.7.Vreme geliranja i izgled mulitnog gela nakon geliranja i nakon sušenja na $T=110^{\circ}\text{C}$

Oznaka uzorka	Vreme geliranja (sati)	Izgled gela nakon geliranja	Izgled gela nakon sušenja
HSt	24	transparentan	bledo žut
HF-2	24	transparentno bledo žut	svetlo bež
HF-3	18	transparentno bledo žut	svetlo bež
HF-5	18	bledo žut	svetlo bež

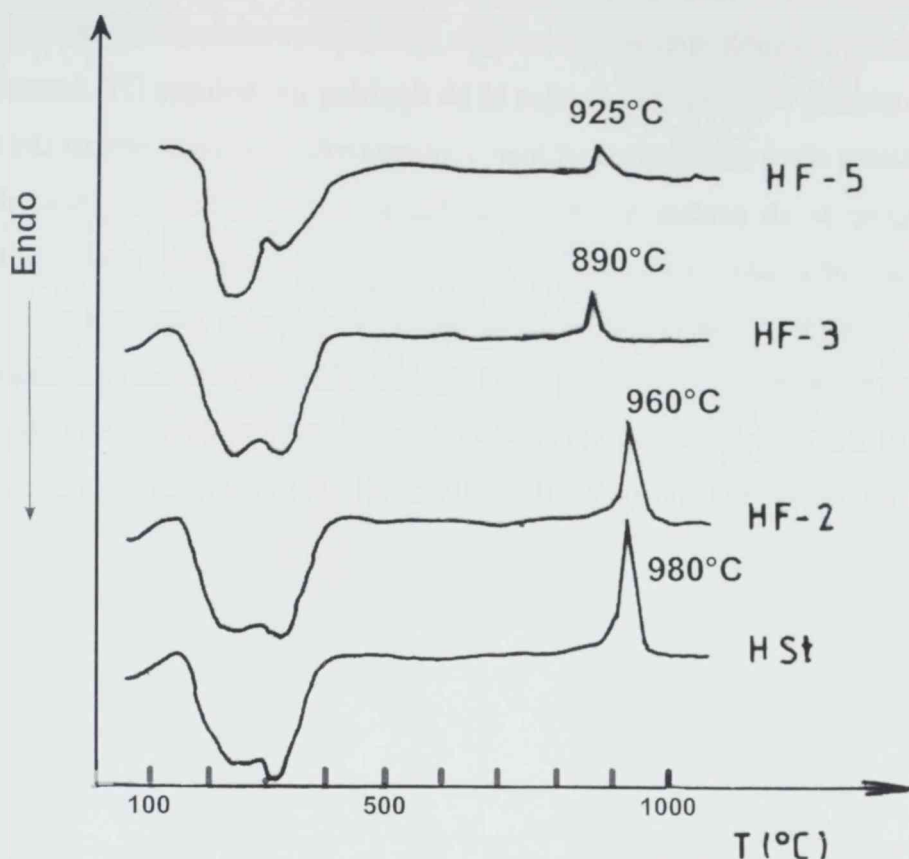
Rezultati prikazani u tabeli 2.7., pokazuju da dodatkom fluornog jona, polimerni mulitni sol nakon geliranja menja izgled. Dodatkom fluornog jona brzina geliranja se povećava, tako da je za geliranje uzoraka mulitnog gela HF-3 i HF-5 dovoljno bilo 18 sati, da bi isti mulitni gel (HSt)bez dodatka fluornog jona gelirao u toku 24 sata. Iz podataka o vremenu geliranja, uočava se da sa povećanjem sadržaja fluornog jona vreme geliranja se smanjuje. Rezultati ispitivanja izgleda gela nakon završenog geliranja, pokazuju da se dodatkom fluornog jona u polimerni mulitni sol nakon geliranja, njegova transparentnost smanjuje i njegov izgled dobija bledo žuto obojenje. U slučaju manjih koncentracija fluornog jona (2 i 3.5 %), transparentnost još postoji ,dok u slučaju koncentracije fluornog jona od 5 % u odnosu na očekivani prinos mulita, transparentnost nestaje i gel postaje bledo žut (uzorak mulitnog gela HF-5). Nakon sušenja na temperaturi od 110°C u toku 2 dana, svi mulitni gelovi sa dodatkom fluornog jona za razliku od mulitnog gela bez dodatka fluornog jona (žut), dobivaju svetlo bež izgled.

2.3.2.2. Rezultatu uticaja fluornog jona na transformaciju mulitnog gela u mulit

Rezultati TG i DTA su prikazani na slikama 2.16. i 2.17. Podaci za karakteristične temperature vezane za endotermne i egzotermne reakcije i za gubitak mase u toku tih reakcija za mulitne gelove HF-2, HF-3, HF-5 i mulitni gel pripremljen standardnim postupkom HSt, prikazani su u tabeli 2.9.



Slika 2.16. TG uzoraka mulitnog gela sa dodatkom fluornog jona i mulitnog gela HSt pri brzini zagrevanja od $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$



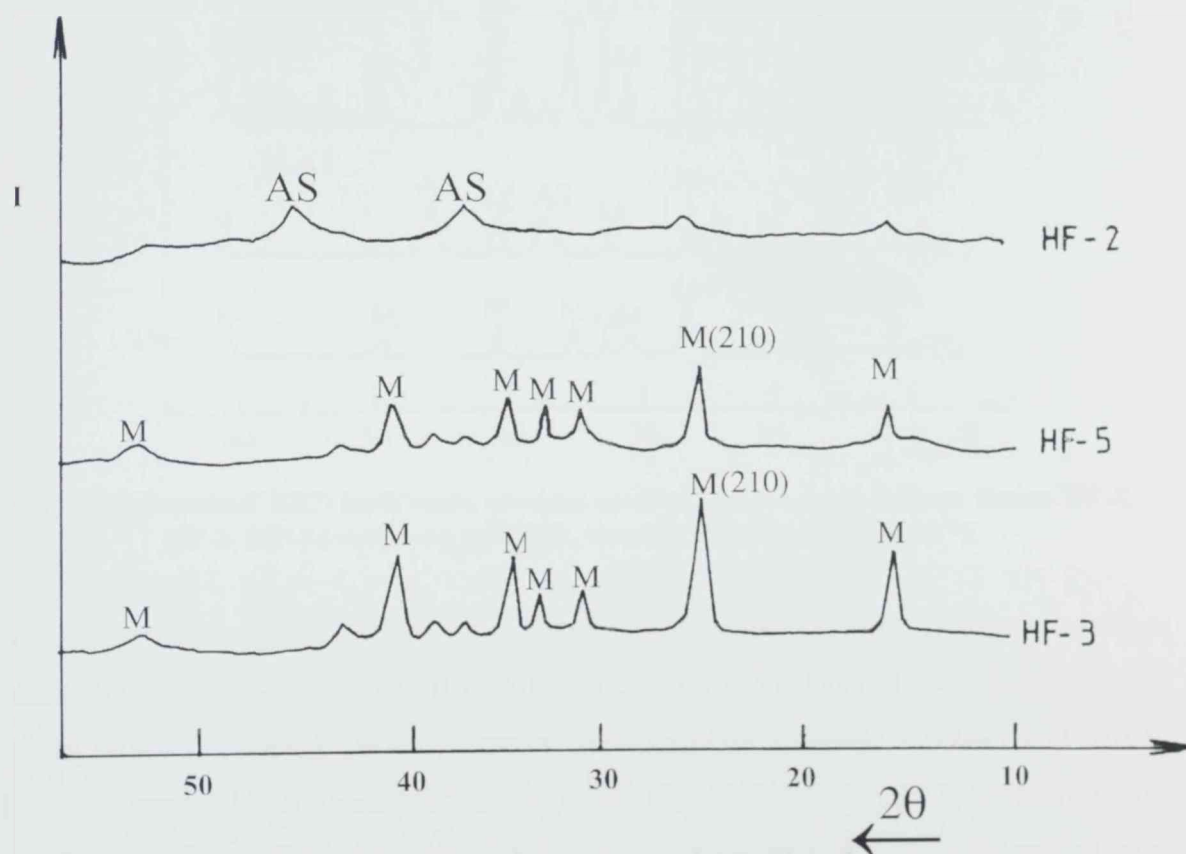
Slika 2.17 DTA uzoraka mulitnih gelova sa dodatkom fluornog jona HF-2, HF-3, HF-5 i mulitnog gela HSt pri brzini zagrevanja 5 °C/min

Tabela 2.8. Rezultati termičkih ispitivanja mulitnih gelova pri brzini zagrevanja 5 °C/min

Uzorak	Prvi endoterm T (°C)	Drugi endoterm T (°C)	temperatura mulitizacije T(°C)	gubitak mase mas. %
HSt	230	280	985	51.04
HF-2	210	280	960	50.93
HF-3	220	320	890	55.65
HF-5	210	300	925	53.50

Na osnovu rezultata TG i DTA uočavaju se 2 endotermna pika (koji su već prethodno razmatrani), koja ukazuju na razlaganje nitarata i organskih primesa i egzotermni pik koji se u zavisnosti od načina dopiranja fluornog jona, javlja u intervalu 890 do 960°C i koji pokazuje temperaturu nastanka kristalnih faza. TG pokazuje ukupan gubitak mase u toku termičke obrade uzoraka mulitnog gela i temperaturu kad se proces razlaganja završava. Analizirajući podatke prikazane u tabeli 2.8. uočava se da najnižu temperaturu nastanka kristalne faze, pokazuje uzorak HF-3 (890°C), nižu temperaturu kristalizacije u odnosu na standardni uzorak HSt, pokazuje uzorak HF-5 (925°C), dok je

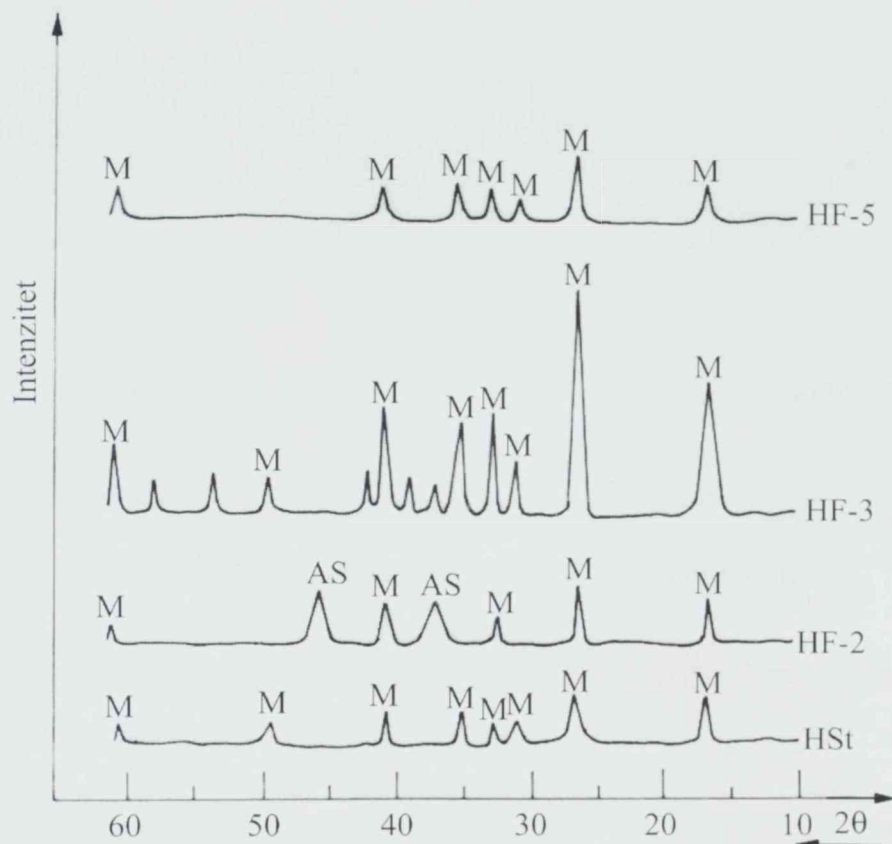
kod uzorka HF-2, temperatura kristalizacije (960°C) nešto viša i približava se temperaturi nastanka mulita iz standardno pripremljenog gela HSt. Kod sva 3 uzoraka dopirana fluornim jonom, prvi endotermni pik koji odgovara razlaganju nitrata je pomeren ka nižim temperaturama. TG rezultati su pokazali da je najveći gubitak mase prisutan kod uzorka HF-3 ali isti uzorak pokazuje istovremeno i najnižu temperaturu kada prestaje razlaganje organskih primesa (320°C). Iz tabele 2.8. i sl.2.16. se uočava da se proces razlaganja organskih primesa završio već kod 320°C . Identifikacija faza, koje nastaju u toku transformacije mulitnog gela dopiranog sa različitim sadržajem fluornog jona u kristalnu fazu, praćene je preko XRD analize. Na sl.2.18 su prikazani rezultati XRD analize uzoraka mulitnih gelova HF-3, HF-2 i HF-5 termički obrađenih na 950°C , a na sl.2.19. su prikazani XRD rezultati uzoraka gelova HSt, HF-2, HF-3 i HF-5 termički obrađenih na 1000°C .



Sl.2.18. Rezultati XRD ispitivanja uzoraka mulitnih gelova HF-2 ,HF-5 i HF-3, termički obrađenih na 950°C .

Rezultati XRD uzoraka, termički obrađenih na 950°C , prikazani na sl.2.18., na osnovu položaja difracionih pikova, pokazuju da se mulitna faza **M** obrazovala kod

uzoraka HF-3 i HF-5, dok kod uzorka HF-2, pored slabo izražene mulitne faze na položaju pikova $2\theta=37.7^\circ$ i 45.9° je prisutna i slabo izražena prateća alumosilikatna kristalna forma slična mulitu (oznaka AS). Upoređivanjem intenziteta pikova kod uzoraka HF-3 i HF-5 (sl.2.18), uočava se da pikovi kod uzorka HF-3, koji odgovaraju prisustvu mulita u datom sistemu su značajno većeg intenziteta.

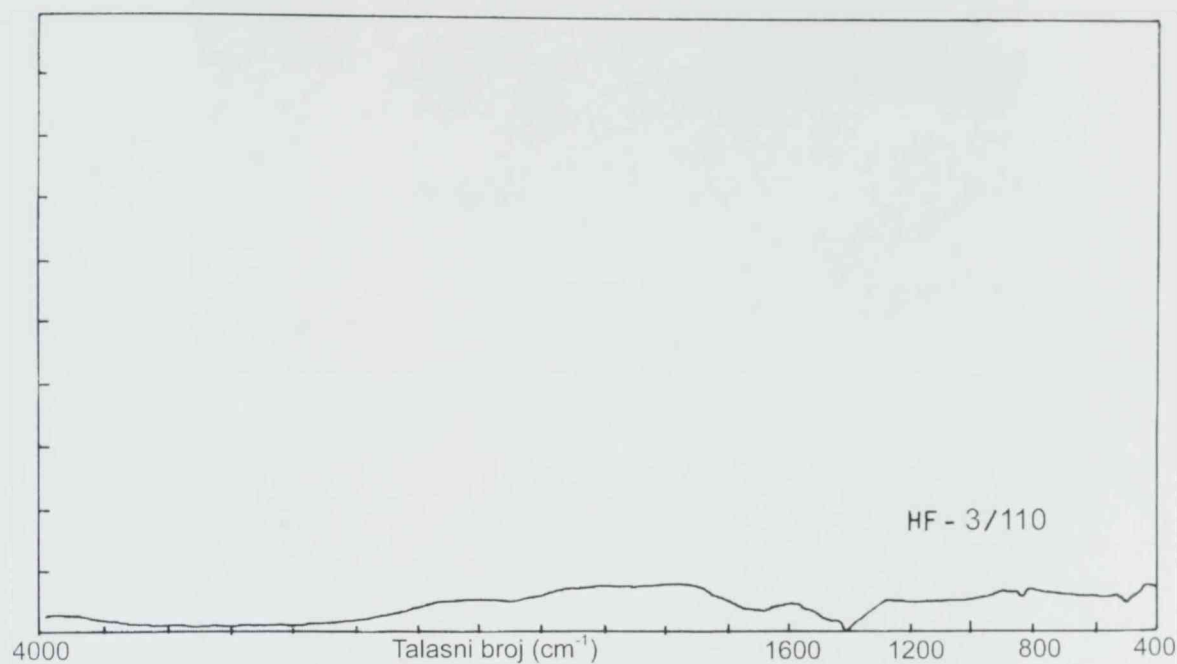


Slika 2 19. Rezultati XRD ispitivanja uzoraka mulitnih gelova sa dodatkom fluora HF-2, HF-3, HF-5 i mulitnog gela HSt, termički obrađenih na 1000 °C

Sa slike 2.19. se na osnovu položaja pikova, uočava jasno izraženo prisustvo mulitne faze kod sva 4 uzorka (HSt, HF-2, HF-3 i HF-5). Upoređivanjem pikova kod uzorka mulita, uočeno je da je intenzitet i oštrina pikova najviše izražena kod uzorka HF-3. Kod uzorka HF-5, intenzitet je nešto manji, dok kod uzorka HF-2, intezitet pikova koji odgovara prisustvu mulita je najmanji. Pored manjeg intenziteta difrakcionih pikova, kod uzorka HF-2, uočena je na položaju manjih uglova difrakcije i njihova raširenost. Analizom pikova na položaju $2\theta=26^\circ$, kojemu odgovara indeks refleksije (210), kod uzorka HF-5, kao i kod ostalih uzoraka, nije uočen dodatni pik koji ukazuje na refleksiju satelita.

Prethodni DTA i XRD rezultati, su ukazali na značajan uticaj uticaja fluornog jona na snižavanje temperature nastanka mulita. Da bi bolje razjasnili strukturu gela koji

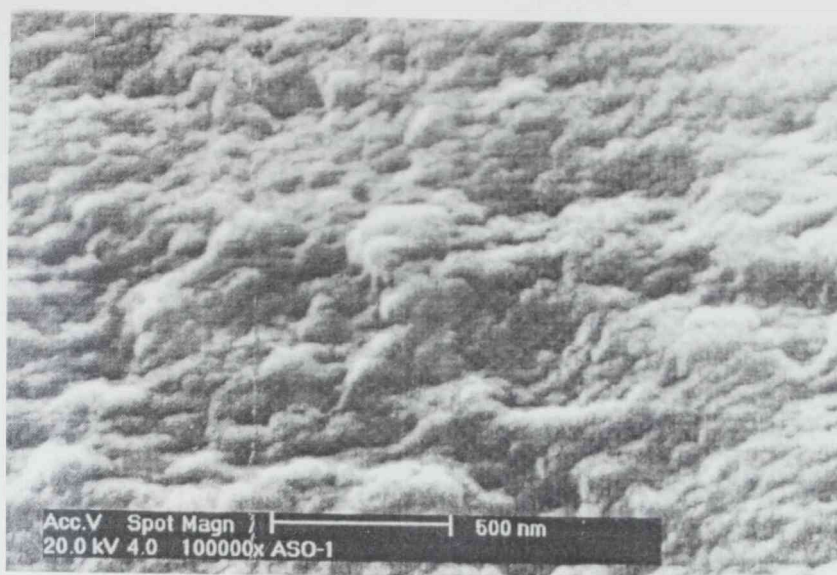
doprinosi snižavanju temperature nastanka mulita, na slici 2.20. prikazan je IR uzorka mulitnog gela sa dodatkom fluornog jona HF-3 sušenog na 110°C .



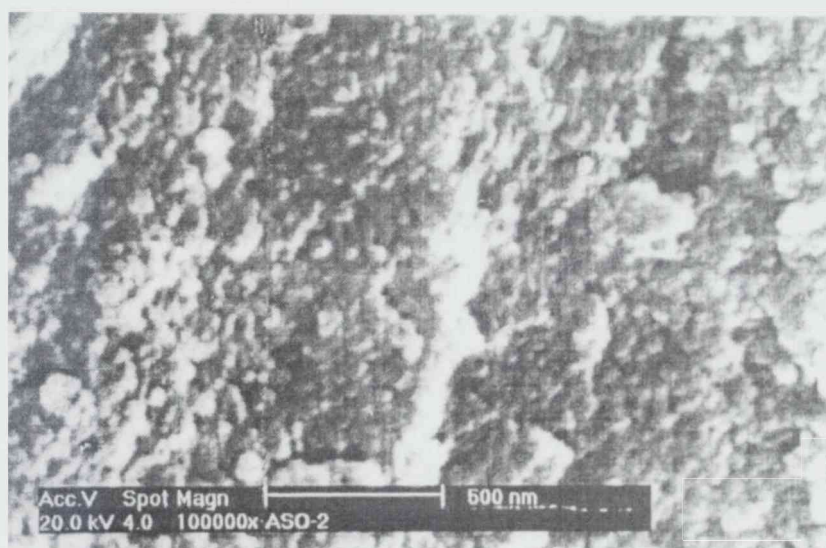
Slika 2.20. IR uzorka mulitnog gela HF-3 sušenog na 110°C.

Iz rezultata IR spektara, prikazanih na sl. 2.20., a na osnovu položaja pikova talasnih brojeva (474, 834, 1412 cm^{-1}) se uočava da su u toku procesiranja mulitnog gela nakon sušenja na 110°C, prisutne koordinacije katjona Al^{tetr} i Si^{tetr} ; a prisustvo pika na položaju talasnog broja 474 cm^{-1} , ukazuje da su se već u gel stanju počele formirati Al-O-Si veze.

Mikrostruktura uzoraka mulita sa dopiranim fluornim jonom, je posebno analizirana sa elektronskim mikroskopom visoke rezolucije (HRSEM). Na slikama 2.21.a i 2.21.b posebno je prikazana mikrostruktura uzorka mulita sa dodatkom fluornog jona HF-3 i HF-5 nakon termičke obrade na 1000°C .



a)



b)

Sl.2.21. HRSEM uzorka mulitnog gela a) HF-3 i b) HF-5, termički obrađenih na 1000°C u toku 1.5 sata

Rezultati HRSEM analize prikazani na slici 2.21. pokazuju da se nakon termičke obrade mulitnog gela sa dodatkom fluora u količini od 3.5 % u odnosu na očekivani prinos mulita, na temperaturi od 1000°C se razvila neuniformna sito znasta kristalna struktura. Morfologija zrna kod uzorka HF-3 je nešto izdužena za razliku u odnosu na uzorak HF-5 gde je morfologija zrna ekvialsijalna. Procenjena veličina zrna kod analiziranog uzorka se kreće u intervalu 30–50 nm, pri čemu se odnos dužine i visine zrna kod uzorka HF-3 dostiže vrednost 2-3. Kod uzorka mulita sa 5 % dodatka fluora (HF-5), zrna su nešto sitnija u odnosu na uzorak HF-3.

2.3.3. Rezultati uticaja "seeding"-a na nastanak mulita

2.3.3.1. Rezultati uticaja "seeding"-a na nastanak mulitnog gela

Rezultati ispitivanja vremena geliranja i izgleda "seeding" mulitnog gela nakon geliranja i sušenja su prikazani u tabeli 2.9. Pored uzoraka "seeding" mulitnog gela (sa oznakom HS-2 i HS-4) u tabeli 2.9. su prikazani i rezultati ispitivanja mulitnog gela dobijenog polimernim postupkom procesiranja mulita sa oznakom HSt.

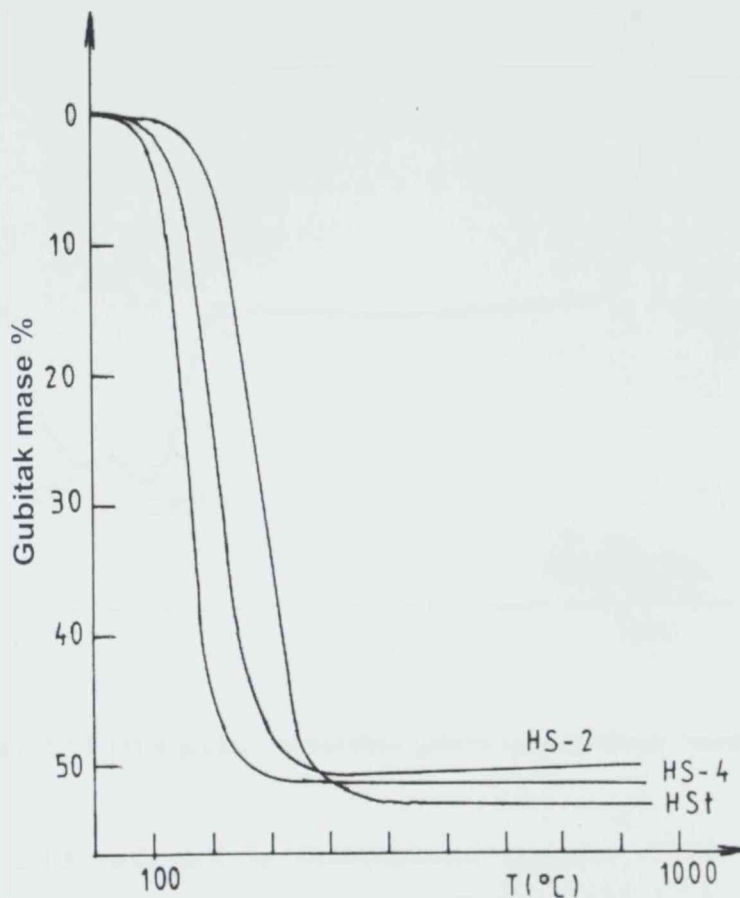
Tabela 2.9. Vreme geliranja i izgled "seeding" mulitnih gelova nakon geliranja i nakon sušenja na $T=110^{\circ}\text{C}$

Uzorak	Vreme geliranja (sati)	Izgled gela nakon geliranja	Izgled gela nakon sušenja
HSt	24	transparentan	bledo žut
HS-2	2 min	mutan-bele boje	beo
HS-4	trenutno	mutan-bele boje	beo
HS-2/2	"seed" dodat pred geliranje	transparentno bledo žut	žut
HS-4/2	"seed" dodat pred geliranje	transparentno bledo žut	žut

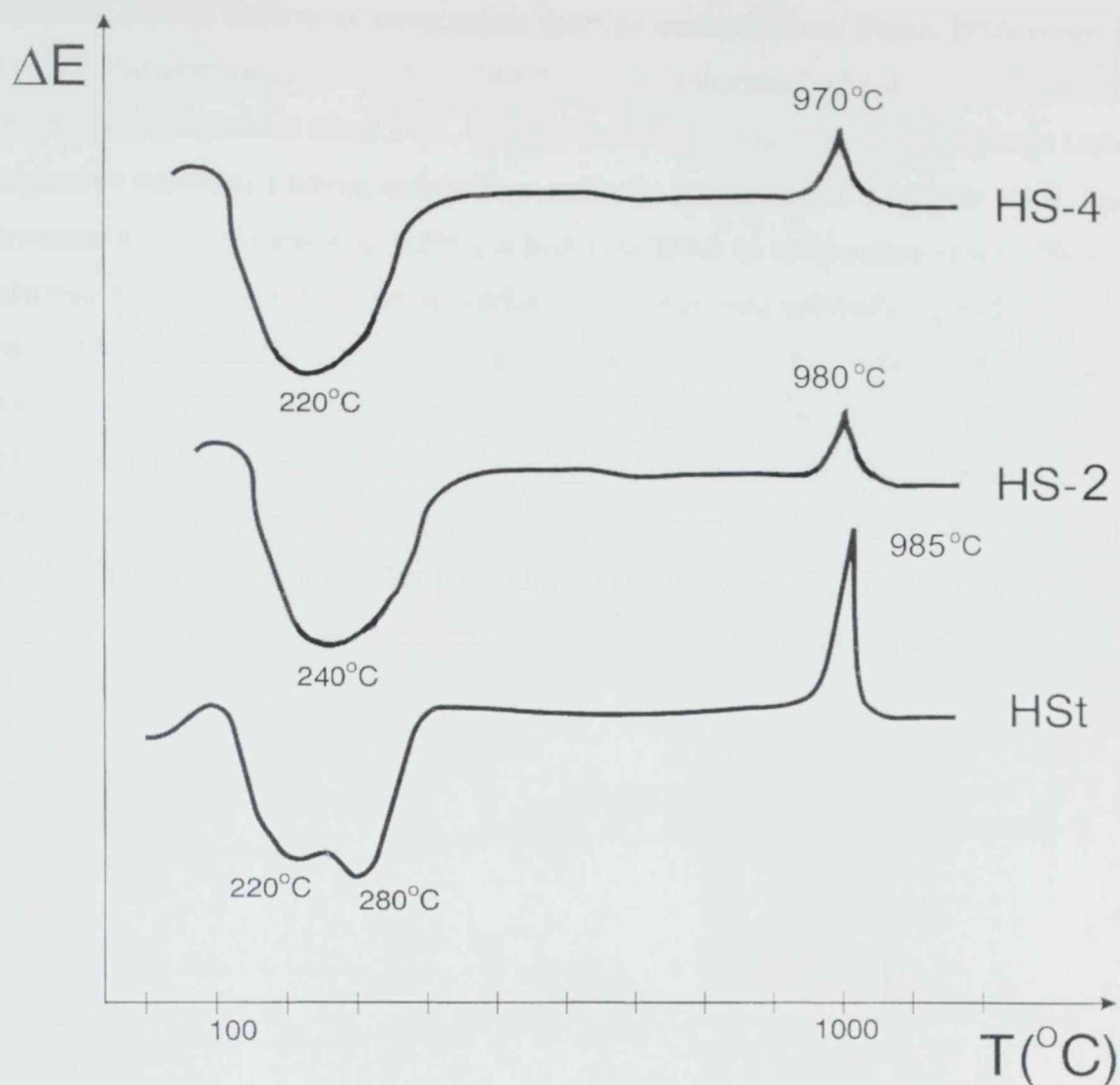
Rezultatu u tabeli 2.9. pokazuju da dodatkom mulitnih čestica u rastvor sa mulitnim prekursorima dolazi do trenutnog geliranja. Velika brzina geliranja je uslovlila i mutan izgled nastalog gela, koji je i kod uzorka sa 2 % i sa 4 % mulitnih čestica u odnosu na očekivani prinos mulita, nakon sušenja dobio potpuno beo izgled. Prilikom dodavanja 4 % mulitnih klica u odnosu na očekivani prinos mulita, kod uzorka HS-4 u polimerni mulitni sol ostvareno je trenutno geliranje. U slučaju dodavanja mulitnih čestica neposredno pred geliranje rastvora sa mulitnim prekursorima (uzorci HS-2/2 i HS-4/2), takođe je ostvareno trenutno geliranje, međutim izgled gela je u ovom slučaju bio transparentno bledo žut, da bi nakon sušenja na 110°C postao potpuno žut. Ova različita vremena geliranja i izgleda gela, ukazuje na različite puteve procesiranja mulitnog gela koji su u navedenom slučaju zavisili samo od momenta doziranja mulitnih čestica u rastvor sa mulitnim prekursorima.

2.3.3.2. Rezultati uticaja "seeding"-a na transformaciju mulitnog gela u mulit

Rezultati vremena geliranja i izgleda gela su ukazali na uticaj "seeding"-a na nastanak mulitnog gela. Za daljnju karakterizaciju tokova transformacije "seeding" mulitnog gela u mulit korištene su TG, DTA, XRD i IR spektroskopija. TG rezultati (brzina zagrevanja 10 °C/min do 1000 °C) uticaja sedinga na temperaturu nastanka mulita prikazani su na sl.2.22. Na sl 2.23. prikazani su DTA rezultati dobijeni pri istim uslovima.



Slika 2.22. TG podaci za mulitne gelove sa dodatkom "seed"-a



Slika 2.23. DTA podaci za mulitne gelove sa dodatkom "seed"-a

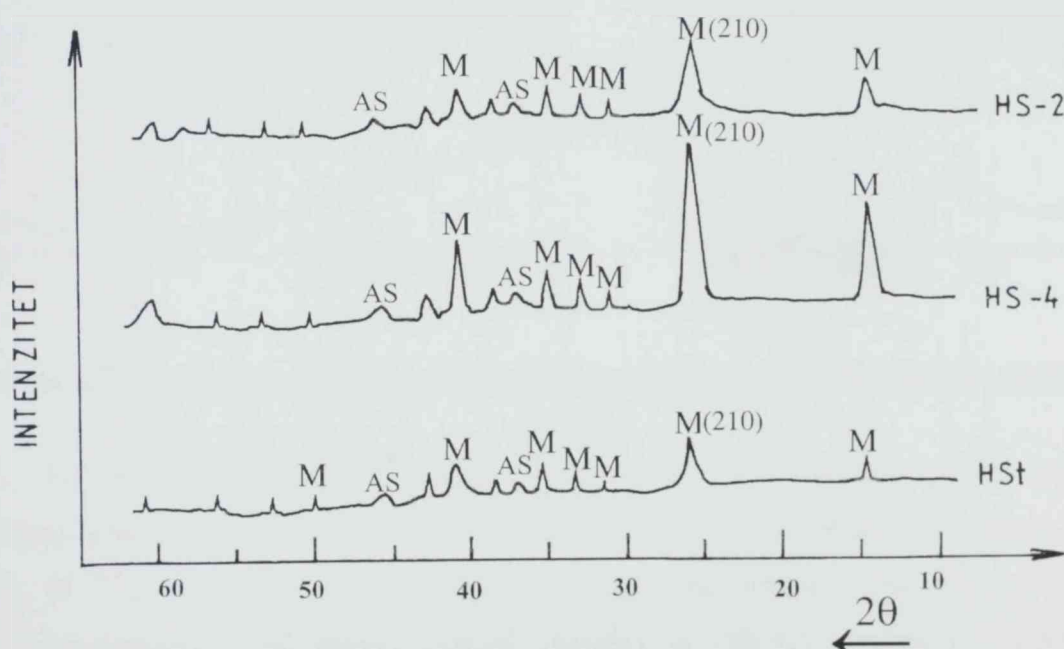
U tabeli 2.10. prikazani su karakteristični rezultati vezani za endotermne i egzotermne reakcije u toku termičke obrade mulitnih gelova kao i gubitak mase koji prati ove reakcije.

Tabela 2.10. Rezultati termičkih ispitivanja mulitnih gelova sa "seed"-om pri brzini zagrevanja 5 °C/min

Uzorak	Prvi endoterm T (°C)	Drugi endoterm T (°C)	Temperatura mulitizacije T(°C)	Gubitak mase mas. %
HSt	230	280	985	51.04
HS-2	240		980	59.74
HS-4	275		970	59.12
HS-2/2	220	290	980	57.17
HS-4/2	240	300	980	56.70

Sa slike 2.23 se uočava da temperatura nastanka kristalne faze kod uzorka HS-4 iznosi 970°C, a kod uzorka HS-2 iznosi 980°C, što ukazuje da temperatura nastanka

kristalne faze se snižava sa povećanjem sadržaja mulitnih klica. Prema DTA rezultatima (sl.2.23. endotermni pikovi na 220 i 280 °C) i TG rezultatima (gubitak mase u oblasti 150–300°C), objedinjenim u tabeli 2.10., procesu nastanka mulita prethodi sagorevanje i izlazak organskih supstanci i nitrata sadržanih u mulitnim prekursorima. Kod gela HS-4, krajnja temperatura gubitka mase je 320°C, a kod gela HS-2 ta temperatura iznosi 350°C, što ukazuje da se gel HS-4 u toku termičkog zagrevanja brže oslobađa organskih primesa i nitrata. Iz tabele 2.10. se takođe može uočiti da mulitni gelovi HS-2/2 i HS-4/2 gde su mulitne klice dodate neposredno pred geliranje, pokazuju manji gubitak mase (57.17 i 56.70 %)u toku termičke obrade u odnosu na mulitne gelove HS-2 i HS-4 (59.74 i 59.12 %) koji su pripremljeni standardnim polimernim postupkom pri čemu su mulitne klice dodate zajedno sa ostalim polaznim reaktantima. Na slici 2.24. prikazan je XRD uzoraka mulitnih gelova sa dodatkom "seed"-a termički obrađenih na 1000°C u toku 1 sat .

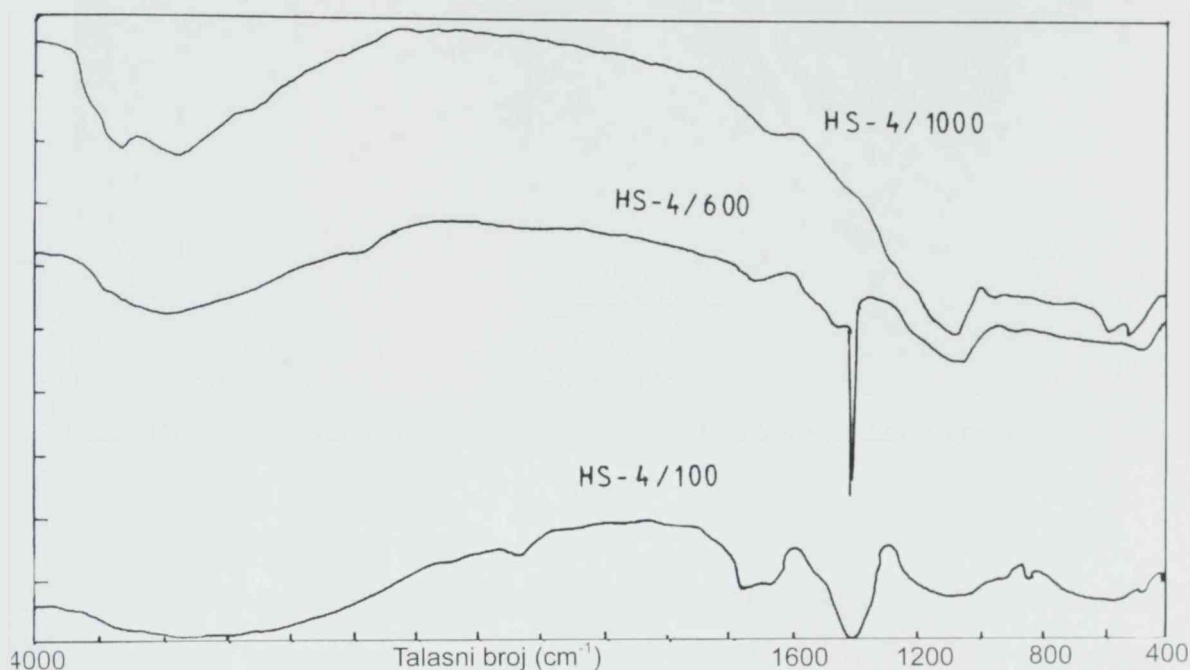


Slika 2.24. XRD analiza uzoraka mulita sa dodatkom "seed"-a termički obrađenih na 1000°C

XRD analiza (slika 2.24) je korištena za karakterizaciju faza koje nastaju u toku termičkog zagrevanja na temperaturi od 1000°C u toku 1 sat, kada se prema DTA rezultatima trebao formirati mulit. Kod oba uzorka (HS-2 i HS-4), identifikovane su samo mulitna faza i na položaju difrakcionih pikova $2\theta=37.8^\circ$ i $45,9^\circ$ prateća alumosilikatna kristalna forma slična mulitu (AS), pri čemu su pikovi koji ukazuju na prisustvo mulita (M) više izraženi kod uzorka HS-4 nego kod uzorka HS-2. Na osnovu broja pikova i

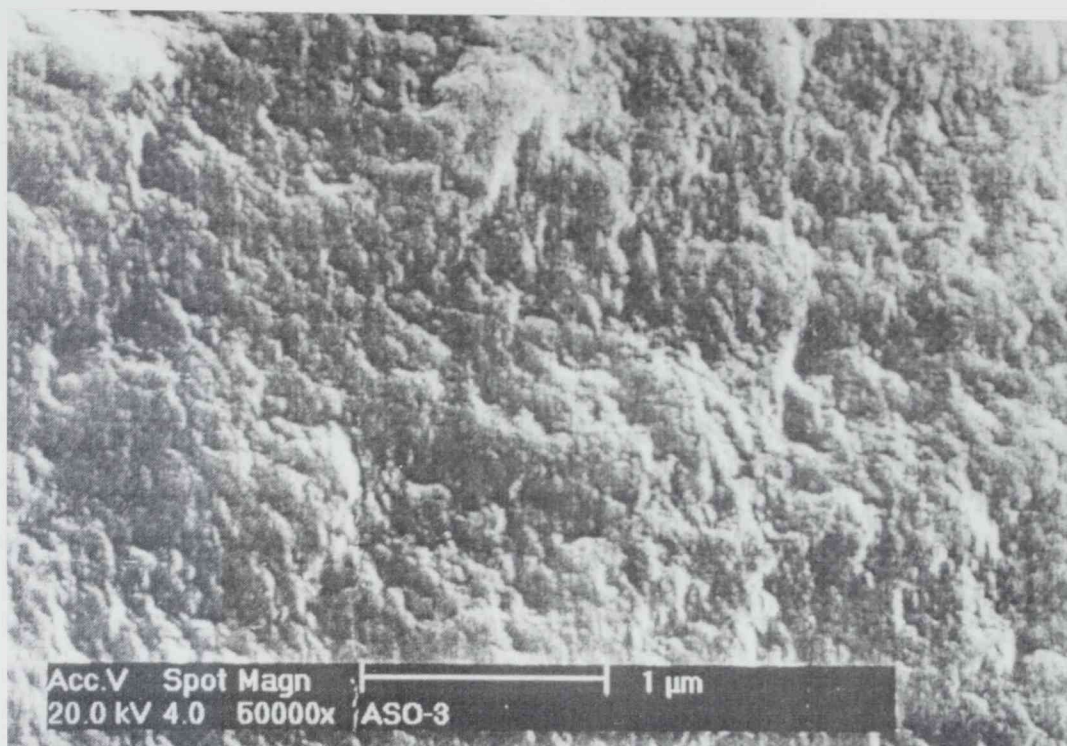
njihovog intenziteta, uočeno je da se na datoj temperaturi od 1000°C kristalna faza tek počela razvijati. Kod uzoraka HS-2 i HS-4, difrakcioni pikovi koji ukazuju na prisustvo prelazne alumosilikatne faze slične mulitu, su manje izraženi nego pikovi koji odgovaraju prisustvu mulita.

Na sl.2.25. prikazani su IR spektri uzoraka mulitnog gela HS-4, dobiveni nakon termičkog zagrevanja na temperaturama od 110°C, 600°C i 1000°C.



Slika 2.25. IR spektri mulitnog gela HS-4 nakon zagrevanja na 110°C, 600°C i 1000°C.

Iz rezultata prikazanih na sl.2.25. se uočava, da su u toku procesiranja mulita iz mulitnog gela, pored strukturne vode i nitrata prisutne još i koordinacije katjona Al^{tetr} , Al^{oct} , Si^{tetr} i Al-O-Si veze. Slično kao i kod uzorka mulitnog gela HSt, na samom početku procesiranja (mulitni gel termički obrađen na 110 °C), prisutni su na položaju talasnih brojeva (581, 834, 1410 cm^{-1}) koordinacije katjona ; Al^{oct} , Al^{tetr} , Si^{tetr} . U toku procesiranja, a što to prikazuju podaci IR spektara (485 cm^{-1}) mulitnog gela, termički zagrevanog na 600°C, dolazi do stvaranja Al-O-Si veza, da bi konačno kod uzoraka termički zagrevanih na temperaturi od 1000 °C, bile prisutne Al-O-Si veze i koordinacije katjona Al^{oct} , Al^{tetr} i Si^{tetr} . Na sl.2.26. prikazan je HRSEM mulitnog uzorka sa dodatkom "seed"-a HS-4. .



Sl. 2.26 HRSEM uzoraka mulita sa dodatkom "seed"-a HS-4, nakon termičke obrade na 1000°C

Slika 2.26. pokazuje izrazito finu mikrostrukturu uzorka mulita HS-4. Uzorak HS-4 je nastao u toku sol-gel procesiranja, dodatkom mulitnih klica, u količini od 4 mas.% u odnosu na očekivani prinos mulita i termičkom obradom na $T=1000^{\circ}\text{C}$. Upoređivanjem veličine zrna kod uzorka mulita HS-4 i uzorka bez dodatka "seed"-a A-2 (slika 2.15.a), uočava se da je mikrostruktura kod uzorka mulita sa "seed"-om (HS-4) sitnozrnija nego kod uzorka A-2.

2.4. DISKUSIJA REZULTATA

Procesiranje mulita sol-gel postupkom nije jednostavno. Rezultati ispitivanja iz prethodnog poglavlja su pokazali da u zavisnosti od načina procesiranja, mulit se obrazuje direktno na temperaturama nižim od 1000°C ili uz prisustvo prateće kristalne forme slične mulitu. U slučaju polimernog procesiranja, kada su kao polazni reaktanti korišteni Si-alkoksid i Al-nitrat, formirane su polimerne gel strukture koje u zavisnosti od ostalih uslova procesiranja (pH, R, $T_{\text{geliranja}}$, stepen razblaženja), mogu biti umrežne strukture, lančaste strukture sa dugim i kratkim lancima i visoko ili nisko razgranate gel strukture. Ove polimerne strukture, u toku termičke obrade, su se transformisale u niskotemperaturni mulit, pri čemu su samo pri pH=1, $T_{\text{geliranja}}=60^{\circ}\text{C}$, R=27, obrazovane lančaste strukture, koje su bile najpogodnije za niskotemperaturno obrazovanje mulita. Promenom uslova hidrolize Si-alkoksida, pri čemu su obrazovane razgranate strukture, uslovi za obrazovanje mulita su otežani.

2.4.1. Uticaj procesnih promenljivih na nastanak mulita

Uticaj procesnih promenljivih na nastanak mulita je praćen preko nastanka gela i transformacije gela u mulit. Pošto procesne promenjive na jedan način utiču na tokove geliranja, a opet na drugi način na tok transformacije gela u mulit, a u cilju objedinjavanja uticaja procesnih promenljivih na nastanak mulita, posebno je razmatran razvoj mogućih struktura gela u toku njegovog nastanka i njihov uticaj na transformacije gela u mulit. Na samom početku ovog rada postavljen je uslov za stvaranje takve strukture, koja će već u polaznim uslovima mešanja obezbediti najlakšu transformaciju mulitnog gela u mulit. Posledica ovih zahteva je, da je već u polaznim uslovima pripreme mulitnih prekursora, bilo potrebno da se obezbede strukture oktaedarski kordiniranih Al-katjona, koji bi bile međusobno povezane sa tetraedarski koordiniranim Si-katjonima ili tetraedarski koordiniranim Al-katjonima, odnosno da se već u gel stanju uspostave Al-O-Si veze[3,148].

Rezultati ispitivanja gela su pokazali da u zavisnosti od procesno promenljivih (pH, $T_{\text{gel.}}$, R, stepen razblaženja) gel menja svoje karakteristike. U uslovima većih vrednosti pH i geliranja pri većoj količini vode, gel je bio zamućen da bi i nakon sušenja

ostao mutan. U slučaju uzoraka gelova koji su pripremljeni pri niskoj vrednosti pH ($\text{pH}=1$ i $T_{\text{geliranja}}=60\text{ }^{\circ}\text{C}$) izgled gela je transparentan da bi nakon sušenja postao bledo žut. U slučaju procesiranja uzoraka pripremljenih sa malom količinom vode ($R<65$), pri $\text{pH}<4$ i temperaturi geliranja od $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, u toku praćenja eksperimenta od dva meseca, polazni rastvori nisu gelirali. Za razliku od prethodno navedenog načina procesiranja uzorci mulitnih gelova, koji sadrže nešto veću količinu vode ($R>83$), a pripremljeni su pri sličnim pH uslovima i ostavljeni da geliraju na sobnoj temperaturi, su u toku praćenja eksperimenta gelirali. Uzimajući u obzir sve procesno promenljive veličine jasno se uočava da na strukturu gela odlučujući uticaj je imala pH vrednost polazne smeše i količina vode koja je učestvovala u hidrolizi, tako da su polazne smeše sa niskim pH ($\text{pH}=1$) i sa molskim odnosom TEOS / H_2O $R=27$ nakon geliranja bili transparentni, a nakon sušenja su pokazali bledo žuti izgled. U slučaju gelova, dobijenih iz polaznih smeša pri većoj vrednosti pH ($\text{pH}>4$), dobijeni se mutni gelovi. Uzorak B-1, je pripremljen pri istim uslovima procesiranja kao i uzorak A-2 sem načina doziranja reaktanata. U slučaju uzorka B-1 aluminijum nitrat nanohidrat je doziran u TEOS, tako da je na samom početku uslovljen mali stepen razblaženja TEOS. U ovom eksperimentu Al-nitrat nanohidrat koji je prethodno rastvoren u etil alkoholu je dodavan u TEOS pri visokoj koncentraciji, dakle u momentu kada je počelo formiranje polimernih struktura u Si-solu. U toku eksperimenta, postepenim dodavanjem rastvora aluminijum nitrata nanohidrata, koncentracija TEOS-a je opadala i dolazilo je do obrazovanja Si-sola pri čemu je upotrebljena voda iz Al nitrata nanohidrata i voda iz vazduha. Cilj je bio da se $\text{Al}(\text{OH})_6$ kompleksi, formirani u toku rastvaranja nitrata u alkoholu, uključe u tek obrazovane strukture Si-sola koje su trebala da pokažu minimalne fraktalne dimenzije (zbog kratkog vremena dozvoljenog za hidrolizu) i time da omoguće mešanje na molekulskoj skali. Uzorak je u ovom slučaju relativno brzo gelirao (u vremenskom periodu manjem od jednog dana), a izgled gela je za razliku od uzoraka pripremljenih pri istim pH uslovima i istoj temperaturi geliranja bio mutan. Prethodno navedena zapažanja ukazuju da od uslova pripreme polazne smeše zavisi kakav će se gel dobiti, odnosno koja će se struktura gela obrazovati u toku geliranja. U slučaju dobijanja transparentnih gelova postignuto je potpuno polimerno procesiranje pri čemu su obrazovane lančaste ili slabo razgranate gel strukture koje su obezbedile tu transparentnost.

Kada je kao polazni reaktant, umesto aluminijum nitrata nanohidrata, upotrebljen aluminijum-sec-butoksid ($\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3 - \text{AlBu}$) dobijeni su nešto drugačiji rezultati geliranja u odnosu na polimerno procesiranje kod gelova A-1, A-2, A-3. Prilikom pripreme alumina sola uočena je velika viskoznost polazne smeše i mala rastvorljivost $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$

u etil alkoholu tako da je u cilju dobrog mešanja polaznih prekursora upotrebljena velika količina vode tj. 315 mol H₂O po molu TEOS-a, što se odrazilo na hidrolizu i geliranja polazne smeše u odnosu na ostale uzorke mulitnog gela. Velika brzina hidrolize uslovlila je i brzo geliranje. Međutim, i pored niskih pH uslova geliranja (pH=1 i T_{geliranja} =60°C) gel je postao mutan za razliku od ostalih uzoraka pripremljenih pri istim pH uslovima i T_{geliranja} koji su nakon geliranja ostali transparentni. Objašnjenje za ovakvo ponašanje gela opet se može pronaći u načinu procesiranja i postignutoj strukturi gela. U navedenom slučaju brzina geliranja i visoki viskozitet polaznog sola nisu omogućili polimerno procesiranje, tako da su obrazovane koloidne gel strukture koje su značajno smanjile transparentnost gela te je on postao mutan.

Podaci o ispitivanju vremena geliranja pokazuju da polazna smeša sa Al i Si prekursorima brže gelira pri povišenoj temperaturi geliranja od 60°C, odnosno da u nekim slučajevima polazna smeša u toku praćenja eksperimenta uopšte nije gelirala. Navedeni podaci o brzini geliranja ukazuju da je pored temperature geliranja i količina vode koja učestvuje u hidrolizi jedan od odlučujućih faktora koji uslovljava brzinu geliranja. Ove promene mogu se objasniti već iznešenim činjenicama[111]da u sredinama sa većim pH dolazi do obrazovanja više razgranatih struktura koje dovode do formiranja posebno koloidnih silika-čestica, što se opet odražava na optičke osobine gela, tako da se pri povećanju pH vrednosti polazne smeše, Al i Si prekursora, stepen njegove transparentnosti smanjuje.

Podaci o TG ispitivanjima u toku termičkog zagrevanja pokazuju da je gubitak mase najveći u oblasti 150 - 300°C. Pošto je gubitak mase posledica sagorevanja nitrata i organskih grupa, a kako je je kod svih uzoraka sadržaj nitrata konstantan, na promenu gubitka mase utiče prisustvo sagorljivih organskih ostataka[144, 146, 149]. To znači da je veći gubitak mase uzrokovan većim sadržajem organskih grupa u gelu. Veliki gubitak mase u toku termičke obrade gela ukazuje da je geliranje nastalo pri velikoj zapremini, što je tumačeno obrazovanjem visoko razgranatih gel strukture, koje su u toku geliranja zadržale veću količinu organskih dodataka. Slično objašnjenje može se dati za uzorke gela koji su pokazali mali gubitak mase u toku termičke obrade gela. Mali gubitak mase može se povezati sa geliranjem pri maloj zapremini, koju su uslovile obrazovane gel strukture malog stepena grananja ili u nekim slučajevima i lančaste strukture, koju su u toku termičke obrade zadržale manju količinu organskih supstanci i nitrata. Analizirajući nagib TG krive, uočava se da kod gelova pripremljenih pri većim pH vrednostima (A-12 i A-10), dolazi kasnije do sagorevanja organskih grupa nego kod gela pripremljenog pri pH=1

(A-2), što ukazuje na činjenicu da obrazovana struktura kod uzoraka gela procesiranih pri većim pH vrednostima, više zadržava organske primese. Ovo je moguće ako je gel struktura više razgranata i time ometa izlazak organskih primesa u toku termičke obrade. Pošto je proces sagorevanja organskih primesa prilično spor, preostali organski sastojci, a pre svega ugljenik mogu usporiti brzinu formiranja mulita [146]. Prethodna razmatranja možemo proširiti sa razmatranjem uticaja vodene pare na tokove procesiranja mulita. Prema Inoueu [147], moguće je da voda koja zaostane u toku termičke obrade gela olakšava razdvajanje faza i samim time i formiranje niskotemperaturnih formi Al_2O_3 , u ovom slučaju to je bemit. U toku daljne termičke obrade, bemit se razlaže na γ -aluminu i vodu da bi na $1000^\circ C$ homoepitaksijalnom nukleacijom nastala slabo izražena kristalna faza slična mulitu. Pošto u toku sagorevanja organskih supstanci se oslobađa voda, moguće je da se u toku termičke obrade mulitnih gelova stvaraju uslovi za hidrotermalno procesiranje mulita. Međutim, odsustvo organskih supstanci na višim temperaturama i samim time odsustvo i hidrotermalnih uslova, može doprineti direktnoj transformaciji mulitnog gela u mulit.

Ako prethodne rezultate povežemo sa rezultatima XRD analiza uzoraka termički obrađenih na $1000^\circ C$, uočava se da se kod uzorka A-1 gel transformiše samo u mulit, dok kod uzorka A-12 pored mulita je prisutna i slabo izražena kristalna forma slična mulitu, dok je uzorak A-10 nekristalan. Ova 3 načina procesiranja mulita možemo predstaviti sledećim reakcionim sekvencama.

U prvom slučaju (A-1) imamo polimerno procesiranja mulita gde mulit nastaje direktno transformacijom mulitnog gela u sol-gel mulit na temperaturi od $980^\circ C$.

U drugom slučaju (A-12), prisustvo slabo izražene kristalne forme slične mulitu i prisustvo mulita (kod XRD uzoraka termički obrađenih na $1000^\circ C$), ukazuje da u toku transformacije mulitnog gela na temperaturi od $1000^\circ C$ u mulit, pojedini delovi sistema sadrže mulitni gel gde je moguće prisustvo visoko razgranatih gel struktura, a pojedini delovi sistema sadrže gel struktura malog stepena granjanja i lančastie strukture. U toku transformacije mulitnog gela u mulit, visoko razgranate gel strukture transformisale su se u slabo izraženu kristalnu formu sličnu mulitu a lančaste gel strukture i gel strukture niskog stepena granjanja u mulit.

U trećem slučaju (A-10), prisutno je potpuno koloidno procesiranje tako da na temperaturi termičke obrade od $1000^\circ C$ nije se obrazovala niti jedna kristalna faza što pokazuju DTA i XRD rezultati.

Prethodna razmatranja možemo proširiti i sa upoređivanjem intenziteta difrakcionog pika na položaju (210) kod uzorka A-1 i A-12 gde se uočava da je taj pik kod uzorka A-1 znatno više izražen. što opet ukazuje na veći stepen mulitizacije, odnosno lakšu transformaciju kod uzorka koji je pripremljen pri nižoj vrednosti pH. Ovaj rezultat, kao i već pomenuti DTA rezultat, je u saglasnosti sa pretpostavkom da u oblasti niskih pH vrednosti ($\text{pH} < 2$) postoje najbolji uslovi za polimerno procesiranje mulitnog gela pri kojemu se obrazuju manje razgranate gel strukture, a u nekim slučajevima i lančaste strukture. Ovu pretpostavku možemo objasniti činjenicom koju navodi Iler [112], da u oblastima $\text{pH} < 2$ formiranje i agregacija primarnih SiOH grupa se odvija zajedno. Pošto je u navedenoj oblasti rastvorljivost silike mala, rast primarnih grupa je ograničen (na raspolaganju je samo vrlo mala količina monomera) tako da veličina ovih grupa ne prelezi 2 nm. Pošto prema Aokiu drugima [119], alumina egzistira u alkoholnom rastvoru kao izolovan stabilan kompleks. u oblasti sa nižim pH vrednostima, Al joni će sa Si jonima prisutnim u vrlo malim Si oligomerima lako zauzeti povoljan položaj u gel strukturi pogodnoj za brzu transformaciju u mulit. U oblastima gde pH raste ($\text{pH} > 2$), rastvorljivost silike raste tako da je u solu prisutan veći broj monomera koji se prvo povezuju u lance da bi u daljnjem toku procesiranja formirali visoko razgranate strukture odnosno mreže [111]. U ovom slučaju pri $\text{pH} > 7$ formiraju se Si grupe veličine čestica čak do 100 nm. U ovoj oblasti pH vrednosti ($\text{pH} > 7$) formirani gel daje manju mogućnost za brzu transformaciju u mulit, pošto se oni već nalaze u obliku gustih čestica koje otežavaju nukleaciju mulita tako da se mulit dobija na znatno višim temperaturama, kao kod uzorka A-10 na 1280°C .

Rezultati DTA uzorka M-1 su ukazali na pojavu kristalnih faza preko egzotermnog pika na temperaturi od 1000°C i 1278°C . XRD rezultati alumosilikatnog gela termički obrađenog na 600°C pokazuju prisustvo bemitne faze. XRD rezultati uzorka termički obrađenog na 1000°C su pokazali prisustvo slabo izražene kristalne faze slične mulitu. Pošto je XRD analiza pokazala prisustvo slabo izražene kristalne faze slične mulitu, egzotermni pik na 1000°C možemo protumačiti kao nastanak neke slabo kristalne faze slične mulitu, koja se verovatno u toku termičke obrade transformiše u mulit na 1278°C .

U drugom slučaju kada su upotrebljeni TEOS i Al nitrat nanohidrat pri $\text{pH} < 2$ i $R < 27$, dobijen je transparentan gel. U toku termičke obrade na 970°C egzotermni pik na DTA dijagramu je ukazao na pojavu kristalne faze koja je na osnovu XRD rezultata, uzorka termički obrađenog na 1000°C identifikovana kao mulit. Ovaj mulit smo nazvali "sol-gel mulit" pošto za razliku od ortorombičnog mulita na poziciji pika ($2\theta = 26^\circ$) ne pokazuje cepanje pikova, ukazujući da je u toku transformacije gela u mulit postignut veći

stepen sredenosti u odnosu na klasično procesiranje (ortorombični mulit). Veći stepen sredenosti sol-gel mulita u odnosu na klasični ortorombični mulit je posledica načina procesiranja, pri čemu je sol-gel postupak omogućio uslove za bržu i lakšu transformaciju gela u mulit nego što to obezbeđuje klasično procesiranje.

Rezultati XRD uzorka dobijenih polimernim procesiranjem, termički obrađenih na 600°C , ne pokazuje prisustvo kristalnih faza što znači da u toku pripreme sola i u toku geliranja nije došlo do formiranja čestica koje bi u toku termičke obrade formirale nove faze. U slučaju procesiranja iz smeše alkoksida (M-1) uočeno je prisustvo bemitne faze. Ovi rezultati su pokazali da u prvom slučaju su obezbeđeni uslovi za polimerno procesiranje polimernog mulitnog gela pri čemu su se polazni reaktanti u toku konsolidacije gela i nakon njegove termičke obrade transformisali u sol-gel mulit.

Navedena dva primera ukazuju da se izborom polaznih reaktanata može uticati na transformaciju gela u mulit. U slučaju smeše Si i Al alkoksida polimerno procesiranje se znatno teže postiže u odnosu na slučaj, kada se kao polazni reaktanti koriste TEOS i Al-nitrat nanohidrat, tako da se u drugom slučaju alumosilikatni gel transformiše u mulit na 980°C . U slučaju procesiranja, kada su polazni reaktanti bili isti i kada su uslovi procesiranja bili isti izuzev načina doziranja reaktanata (uzorci mulitnog gela B-1 i A-1), vrlo brza hidroliza kod uzorka B-1, gde je alkoholni rastvor Al nitrata nanohidrata doziran u TEOS, dovela je do ubrzanog geliranja. Nakon termičke obrade gela na 1000°C , u toku 1 sat, na XRD se uočava prisustvo mulitne faze sa raširenim i slabo izraženim pikovima. Pored sol-gel mulitne faze pikovi na $37,4^{\circ}$ i $46,2^{\circ}$ ukazuju na prisustvo prateće kristalne faze slične mulitu. Ova relativno slabo izražena kristalnost termički obrađenih uzoraka, u odnosu na uzorak A-1, je samo posledica načina mešanja polaznih reaktanata, pošto su pri procesiranju uzorka B-1 u odnosu na referentni uzorak A-1 primenjeni identični uslovi ($\text{pH}=1$, $R=27$, $T_{\text{geliranja}}=60^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{sušenja}}=110^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{kalcinacije}}=600^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{termičke obrade}}=1100^{\circ}\text{C}$). U drugom slučaju, kod uzorka A-1, prisustvo sol-gel mulitne faze je mnogo više izraženo. Rezultati DTA u slučaju uzorka B-1, su pokazali razvučen i slabo izražen egzotermni pik na 840°C i oštar egzotermni pik na 975°C . Prvi pik je verovatno posledica nastanka niskotemperaturne polimorfne forme u obliku prateće kristalne faze slične mulitu, a drugi je posledica nastanka sol-gel mulita. Obe faze su identifikovane pomoću XRD kod uzoraka termički obrađenih na 1000°C . DTA uzorka B-1 takođe pokazuje široko razvučeni endotermni pik u temperaturnom intervalu $140 - 420^{\circ}\text{C}$ sa maksimumom na 270°C . Ovaj pik je nešto više razvučen nego kod uzorka A-1 i sadrži veću površinu, što ukazuje da je endotermni efekat, kao posledica reakcija sagorevanja organskih primesa i nitrata, više

izražen kod uzoraka B-1. Ovo se može protumačiti da je uzorak B-1 u toku geliranja zadržao više organskih grupa. Prikazani podaci (DTA i TG) ukazuju da način mešanja kod uzorka B-1 utiče na geliranje, a samim time i na ubrzavanje reakcije hidrolize. U toku navedenog procesiranja, postignuta je velika slobodna zapremina u toku geliranja, koja je uključila veći sadržaj organskih grupa i vode. U toku termičke obrade gela, voda i organske grupe su se relativno lakše oslobodile nego kod uzorka A-1. pošto je maksimalna temperatura endoterma kod uzorka B-1 iznosila 270°C . a kod A-1 je iznosila 320°C .

U slučaju primene glicerola kao razblaživača i sredstva za poboljšavanje osobina nakon sušenja, kod uzorka DG, koji je dobijen pri ostalim istim procesnim uslovima kao i standardni uzorak A-1, pored formiranog gela sasvim drugih karakteristika u odnosu na uzorak A-1, transformaciju gela u mulit pratili su drugi tokovi, na što ukazuju rezultati DTA i TG ispitivanja kao i XRD analiza. Analizirajući nagib TG krive, uočava se da kod uzorka mulitnog gela DG, kojemu je u cilju povećanja viskoznosti rastvora, prisutnom etil alkoholu dodat glicerol, dolazi kasnije do sagorevanja organskih grupa nego kod uzorka mulitnog gela A-1. Ovo ukazuje na činjenicu, da obrazovana gel struktura kod uzoraka gelova procesiranih pri većim pH vrednostima, više zadržava organske primese, što je moguće ako je gel struktura više razgranata i time ometa izlazak organskih primesa u toku termičke obrade. Pošto je proces sagorevanja organskih primesa prilično spor, preostali organski sastojci, a pre svega ugljenik mogu usporiti brzinu formiranja mulita [146]. Prvi egzotermni pik ukazuje na nastanak kristalne faze, najverovatnije slabo razvijene prateće kristalne forme, slične mulitu, a pik na 985°C , ukazuje na nastanak mulita što je i potvrđeno rezultatima XRD ispitivanja uzoraka termički obrađenih na 1000°C . Prisustvo prateće kristalne forme slične mulitu, ukazuje da je njenom formiranju prethodio razvoj faza koje nisu u potpunosti pratile polimerni način procesiranja. Endotermni pikovi na 240 i 390°C su karakteristični za ovaj put procesiranja gde se kao rastvarač koristi glicerol, a rezultati TG pored velikog gubitak u masi (65.39 %) pokazuju i trend gubitka mase i posle 500°C , gde je kod prethodnih uzoraka proces sagorevanja nitrata i organskih primesa bio završen. U slučaju primene glicerola kao razblaživača i sredstva za poboljšanje sušenja, proces gubitka mase traje sve do 1000°C , odnosno do temperaturnog područja gde se odvija transformacija gela u mulit. Prisustvo organskih primesa na tako visokim temperaturama, a posebno ugljenika, prema Li i Thompsonu [146] otežava reakcije nastanka mulita, što potvrđuju slabo izražen i razvučen egzotermni DTA pik na 985°C i XRD rezultati preko razvučenih difraktometarskih pikovi slabog intenziteta.

Eksperimentalni XRD rezultati, vezani za analizu uticaja količine vode koja učestvuje u hidrolizi, su pokazali da je kod uzorka H-1 obrazovana mulitna faza. Analizom položaja pikova i njihovih intenziteta kod uzorka H-1, kojemu je u toku pripreme mulitnog gela omogućena hidroliza sa samo 3 mola H_2O po mol TEOS-a, nakon termičke obrade na $1000^\circ C$ u toku 1-og sata uočeno je značajno prisustvo pikova koji ukazuju da se pri datim uslovima dobro razvila kristalna struktura. Položaj pikova na položaju $2\theta=45.9^\circ$ i 67° je pokazao da pored mulitne faze je prisutna i prateća kristalna forma slična mulitnoj kristalnoj fazi. U toku dalje termičke obrade, na $1000^\circ C$ u trajanju od 3 sata, intenziteti pikova koji ukazuju na prisustvo mulita su povećani za oko 60 % dok su istovremeno intenziteti pikova koji odgovaraju prisustvu prateće kristalne faze slične mulitu smanjeni na polovinu. Ovaj poslednji podatak ukazuje da produženom termičkom obradom uzorka H-1 na $1000^\circ C$ u toku 3 sata, prateća kristalna faza slična mulitu se transformiše u mulit. Upoređivanjem XRD uzoraka H-1/1 i A-2, a na osnovu većeg intenziteta difrakcionih pikova kod uzorka A-2, jasno se uočava da se navedena transformacija mnogo lakše odvija kada je hidroliza vođena u prisustvu veće količina vode ($R=27$, uzorak A-2). Ovi rezultati ukazuju da su se u toku procesa nastanka gela pri različitim količinama vode koja učestvuje u hidrolizi razvile i različite gel strukture. Prema literaturnim saznanjima[111], u slučaju nastanka silika sola pri $2 < R < 4$ razvijaju se lančaste strukture sa kratkim lancima. U našem slučaju silika sol se obrazuje u toku reakcije TEOS-a sa vodom koja je prisutna u Al nitratu nanohidratu kod uzorka A-2 i Al nitratu monohidratu kod uzorka H-1. Nakon geliranja, kod uzorka H-1 su se mogle obrazovati lančaste gel strukture sa kratkim lancima, dok kod uzorka A-2 su se mogle obrazovati ili lančaste strukture sa dugim lancima ili razgranate strukture. XRD rezultati, koji su pokazali lakšu transformaciju gela u mulit kod uzorka A-2 nego kod uzorka H-1, ukazuju da su lančaste strukture sa kraćim lancima manje pogodne za obrazovanje mulita nego gel strukture sa dužim lancima, odnosno razgranate strukture.

Rezultati ispitivanja uticaja stepena razblaženja na nastanak mulita su pokazali da najnižu temperaturu nastanka mulita pokazuje uzorak A-3 sa najvećim stepenom razblaženja. Ovaj rezultat je očekivan jer pod pretpostavkom da je vođenje procesiranja polimernim postupkom jedan od odlučujućih faktora za transformaciju gela u mulit, veći stepen razblaženja omogućuje i veću rastvorljivost polaznih reaktanata, a samim time i formiranje, u toku geliranja, manje razgranatih gel struktura, a u nekim slučajevima još povoljnijih za obrazovanje mulita lančastih struktura. Sa druge strane, ne može se očekivati da se sa maksimalnim razblaženjem obezbede idealni uslove procesiranja mulita, pošto

nesrazmerno velika količina rastvarača inhibira reakcije hidrolize i time otežava geliranje. Rezultati ispitivanja uticaja procesnih promenljivih na vreme geliranja i transformaciju gela u mulit su pokazali da produženo geliranje isto tako nije poželjno kao i vrlo brzo geliranje za procesiranje mulita, jer u oba slučaja u toku transformacije gela na 1000°C ne dobija se čista mulitna faza. Osim toga, u pojedinim slučajevima geliranje može u potpunosti da izostane. Zato je kod izbora stepena razblaženja rastvarača vrlo važno odabrati minimalnu količinu rastvarača koja će obezbediti rastvorljivost polaznih reaktanata. Prema dobijenim rezultatima ta granica se kreće do 0.05 mol Al-nitrat nanohidrat/mol etil alkohol.

Prethodne diskusije rezultata uticaja procesnih promenljivih na nastanak mulita su pokazale da procesne promenjive značajno utiču na temperaturu nastanka mulita i to menjajući strukturu gela. U cilju boljeg razumevanja uticaja nastale strukture gela u toku procesiranja, na nastanak mulita, posebno je razmatran razvoj strukture gela u toku njegove termičke obrade. Razvoj strukture mulitnog gela, u toku termičkog zagrevanja, praćen je preko IR adsorpcione spektroskopije. Rezultati IR ispitivanja su pokazali da su na samom početku procesiranja (mulitni gel na 110°C) prisutne i tetraedarska i oktaedarska koordinacija Al- katjona, kao i tetraedarska koordinacija Si-katjona, što je povoljan uslov za formiranje mulita. pošto je u toku termičke obrade potrebno uložiti manju količinu energije da bi se formirala mulitna kristalna rešetka. U toku daljnijeg procesiranja, a što to prikazuju podaci IR spektara mulitnog gela termički zagrevanog na 600°C , dolazi do stvaranja Al-O-Si veza. Prethodni rezultat, potvrđuje pretpostavku da je u toku stvaranja polaznih procesnih uslova obezbeđena struktura gela, koja će se brže transformisati u mulit, pošto su već na 600°C formirane Al-O-Si veze.

Rezultati ispitivanja mikrostrukture gela su ukazali na difuznu mikrostrukturu gela bez obzira na način procesiranja. Ta nedovoljna izraženost mikrostrukture mulitnih gelova se može objasniti polimernom prirodom mulitnih prekursora u toku pripreme gela i geliranja. Uzorak mulitnog gela A-2, koji je dobijen pri $\text{pH}=1$, $T_{\text{geliranja}}=60^{\circ}\text{C}$ i $R=27$, poseduje mikrostrukturu, koju čine sitna zrna kristalne faze i fine pore veličine nekoliko nm. Povećanjem količine vode u solu i povećanjem pH sola na $\text{pH}=7$ uz $T_{\text{geliranja}}=60^{\circ}\text{C}$ nastaju nove strukture koje prema Brinkleru i Schereru su više razgranate, a mikrostruktura takvog gela se odlikuje krupnijim zrnima i većim porama u odnosu na uzorak mulitnog gela A-3.

2.4.2. Uticaj primesa na nastanak mulita

Uvođenje fluora kao dopanta u mulitni sol je zasnovano na naučnoj hipotezi, da dodavanje fluornog jona ima različiti uticaj na mehanizam nastanka mulita. Kao prvo, prisustvo fluornog jona treba da obezbedi mesta na granici razdvajanja faza nakon geliranja, koja u toku daljnje termičke obrade utiču na proces nukleacije. Granice razdvajanja faza, predstavljaju mesta za heterogenu nukleaciju što je jedan od uslova za snižavanje temperature nastanka mulita. Sa druge strane, dodavanje fluornog jona može da dovede do promene brzine hidrolize silike, čime se menja sadržaj vode u toku geliranja i time i sama struktura formiranog gela, što se značajno odražava na temperaturu nastanka mulita.

Prethodna ispitivanja su pokazala da u slučaju procesiranja polimernog gela najniža temperatura nastanka mulita iznosi 970°C . Pošto su tokom ispitivanja proučeni gotovo svi mogući uslovi uticaja procesnih promenljivih, za daljnje sniženje temperature nastanka mulita preostali su mehanizmi prisutni u toku transformacije gela u mulit, pre svega heterogena nukleacija. U uvodnom delu je pokazano, da heterogena nukleacija može da se javi na granici zrna ili na granici razdvajanja faza [148,149]. U slučaju dopiranja fluornog jona očekuje se da će F^- slično kao i kod stakala [148] utičući na razdvajanje faza omogućiti bržu kristalizaciju, u ovom slučaju mulitne faze. Uzimajući u obzir navedene dve pretpostavke, pri čemu prva pretpostavlja ubrzavanje toka geliranja u prisustvu fluornog jona, a druga ubzavanje kristalizacije mulita, interesantno je razmotriti uticaj fluornog jona na procesiranje sol-gel mulita. Dodavanjem fluornog jona u alumosilikatni sol u obliku 37 % rastvora HF značajno se ubrzavaju reakcije hidrolize TEOS-a i time i geliranje, tako da se u tom slučaju dobivaju gelovi slični kao i pri pH uslovima gde je $\text{pH} > 2$ [112], pri čemu se rast Si- čestica zaustavlja kada dostignu veličinu oko 2-4 nm. Pošto su F^- i OH^- joni veoma slični, imaju i sličan uticaj na reakcije polimerizacije, pri čemu se postiže velika brzina geliranja. Međutim, uticaj fluornog jona na nastanak mulita u odnosu na OH^- jon je sasvim različit. U slučaju prisustva OH^- jona u polaznom rastvoru, sa mulitnim prekursorima, sa tačke gledišta procesiranja mulita to je nepovoljno, jer velika brzina geliranja, koju pospešuje prisustvo OH^- jona, doprinosi stvaranju većih Si- čestica i time se povećava nivo skale mešanja polaznih reaktanata na mikroskopski nivo. Za razliku od OH^- jona, prisustvo fluornog jona dovodi do usitnjavanja strukturnih konstituenata nastalih u toku razvoja strukture gela. Tako se skala mešanja polaznih reaktanata i dalje zadržava na molekulskom nivou što je mnogo povoljniji uslov za transformaciju mulitnog

gela u mulit. Sa druge strane, prisustvo fluornog jona dovodi do razdvajanja faza čime se obezbeđuju uslovi za heterogenu nukleaciju, koja u toku transformacije gela u mulit omogućuje bržu kristalizaciju i time nižu temperaturu nastanka mulita. Navedena dva uticaja fluornog jona kao primese na tok polimernog procesiranja mulita su razmotrena posmatranjem uticaja fluornog jona na geliranje i transformaciju mulitnog gela u mulit.

DTA rezultati u slučaju primene fluornog jona kao primese pri polimernom procesiranju sol-gel mulita, u ovom radu su pokazali da najnižu temperaturu nastanka kristalne faze (890°C) pokazuje uzorak HF-3 sa 3.5 % dopiranog fluornog jona u odnosu na očekivani prinos mulita. Značajno nižu temperaturu kristalizacije u odnosu na standardni uzorak HSt pokazuje uzorak HF-5 (925°C), dok je kod uzorka HF-2 temperatura kristalizacije (960°C) nešto viša. Kod sva tri uzoraka, dopirana fluornim jonom, prvi endotermni pik, koji odgovara razlaganju nitrata je pomeren ka nižim temperaturama, što ukazuje da prisustvo F jona ubrzava razlaganje nitrata. Međutim, prisustvo F jona otežava razlaganje organskih primesa, što se može zaključiti na osnovu pomeranja maksimuma endotermnog pika ka višim temperaturama. Razmatranjem TG rezultata, uočava se da najveći gubitak mase pokazuje uzorak HF-3, ali isti uzorak pokazuje istovremeno i najnižu temperaturu kada prestaje razlaganje organskih primesa (320°C). Veći gubitak mase kod uzorka HF-3 može se povezati sa prethodnim razmatranjem (hidroliza gela H-1) gde je pokazano da veći sadržaj organskih primesa omogućuje geliranje pri većoj slobodnoj zapremini koja je u slučaju primene fluora, kao primese, omogućila bolje uslove za transformaciju gela u mulit. Takođe je važno uočiti da se proces razlaganja organskih primesa završio već kod 320°C , tako da je uzorku gela HF-3 ostalo dovoljno vremena za formiranje mulitne strukture u toku termičke obrade i to u uslovima koji nisu bili ometani od strane ugljenika prisutnog kao produkta sagorevanja organskih primesa.

IR rezultati ispitivanja mulitnog gela sa dodatkom fluornog jona su pokazali da se već na 110°C obrazuju Al-O-Si veze čime su već na samom početku procesiranja obezbeđeni uslovi za niskotemperaturno formiranje mulita. Pošto su Al-O-Si veze jedan od početnih uslova za formiranje pogodnih gel struktura koje se lako transformišu u mulit, u toku daljnjeg procesa transformacije mulitnog gela u mulit je potrebno uložiti manju energiju nego u slučaju kada te veze nisu prisutne već na 110°C .

Rezultati XRD ispitivanja uzoraka termički obrađenih na 950°C , pokazuju da se sol-gel mulitna faza obrazovala kod uzoraka HF-3 i HF-5, dok je kod uzorka HF-2 prisutna samo slabo izražena prateća kristalna forma slična mulitnoj fazi. Ovaj rezultat je samo potvrda prethodno prikazanih DTA rezultata, koji pokazuju egzotermne pikove kod uzorka

HF-3 na 890°C i kod uzorka HF-5 na 925°C , kao posledice nastanka sol-gel mulita. Pošto prema DTA podacima, temperatura nastanka mulita kod uzorka HF-2 iznosi 960°C , a uzorak je termički obrađen na 950°C , do obrazovanja mulita kod XRD uzorka nije moglo doći. Sol-gel mulit je obrazovan tek nakon termičke obrade na višoj temperaturi koja iznosi 1000°C . Upoređivanjem intenziteta pikova kod uzoraka HF-3 i HF-5 uočava se da kod uzorka HF-3, pikovi koji odgovaraju prisustvu sol-gel mulita, kao kristalne faze u datom sistemu, su značajno većeg intenziteta. Ovaj podatak ukazuje na veću brzinu mulitizacije kod uzorak HF-3, što je već potvrđeno DTA rezultatima. Nedostatak refleksija satelita kod uzorka HF-3 je jedan od dokaza da je u toku termičke obrade do 950°C već postignuta uređena struktura mulita sa odgovarajućom količinom vakansija i tetraedarski i oktaedarski koordiniranih aluminijumovih jona koje obezbeđuju uređenu strukturu mulita [150]. Ovi rezultati su u saglasnosti sa rezultatima DTA, jer za potpunu mulitizaciju uzorka HF-3 je bilo dovoljno vremena da se se postigne uređena struktura u temperaturnom intervalu od 890°C do 950°C , kada je završen proces termičke obrade. Slična konstatacija važi i za uzorak HF-5 kod kojeg se mulitizacija pojavila na 925°C , tako da je bilo dovoljno vremena da se termičkom obradom do 950°C postigne uređena struktura.

Upoređivanjem rezultata uticaja dopiranja fluornog jona na temperatura nastanka mulita, uočava se da zavisnost između temperature nastanka mulita i sadržaja dopiranog fluornog jona nije linearna. Uočena zavisnost podrazumeva, da se povećanjem sadržaja F^{-} jona u mulitnom gelu do 3.5 mas. % u odnosu na očekivani prinos mulita, utiče na sniženje temperature nastanka mulita. Ako se sadržaj F^{-} jona u mulitnom gelu i dalje povećava, temperatura nastanka mulita raste. Ovo zapažanje ukazuje, da povećavanjem udela dopiranog fluornog jona dolazi do usitnjavanja, uspostavljenih gel struktura, pri čemu se obrazuju suviše kratki lanci, slično kao kod uzorka H-1, pri čemu se obrazuju gel strukture koje otežavaju uslove za niskotemperaturno procesiranje mulita. U isto vreme F^{-} jon, kao nukleant stvara povoljnije uslove za kristalizaciju mulita, tako da se kao krajnji rezultat, uvođenjem F^{-} jona u količini od 3.5 %, u odnosu na očekivani prinos mulita, postiže najniža temperatura kristalizacije mulita (890°C).

2.4.3. Uticaj "seeding"-a na nastanak mulita

Dodavanje mulitnih čestica u rastvor sa mulitnim prekursorima u toku "seeding" procesiranja mulita odrazilo se na tokove geliranja i tokove transformacije gela u mulit. Veoma brzo geliranje je uslovalo i mutan izgled nastalog gela koji je i kod uzorka sa 2 % i sa 4 % mulitnih čestica, u odnosu na očekivani prinos mulita nakon sušenja dobio potpuno beo izgled. U slučaju dodavanja mulitnih čestica, neposredno pred geliranje rastvora (uzorci HS-2/2 i HS-4/2), takođe je ostvareno trenutno geliranje. Međutim, izgled gela je u ovom slučaju bio transparentno bledo žut, da bi nakon sušenja na 110 °C postao potpuno žut. Ovi različiti rezultati vremena geliranja i izgleda gela ukazuju na različite gel strukture koje su dobijene u zavisnosti od različitih puteva procesiranja mulitnog gela, koji su u navedenom slučaju zavisili samo od momenta doziranja mulitnih čestica u rastvor sa mulitnim prekursorima.

Rezultati DTA ispitivanja uticaja dodatka "seed"-a na temperaturu kristalizacije mulita su pokazali da temperatura kristalizacije kod uzorka HS-4 iznosi 970°C, a kod uzorka HS-2 iznosi 980°C, što ukazuje na činjenicu, da se temperatura nastanka kristalne faze snižava sa povećanje sadržaja mulitnih klica. Rašireni pik na 970°C, kod uzorka HS-4, u odnosu na oštiji pik kod uzorka HSt, bez dodatka mulitnih klica, ukazuje na nedovoljno razvijenu kristalnu strukturu uzorka sa dodatkom mulitnih klica. Razlog ovome, može biti i nedovoljna dispergovanost mulitnih klica u toku "seeding" procesiranja mulita. Prema DTA endotermnim pikovima na 220 i 280°C i TG rezultatima (gubitak mase u oblasti 150 – 300°C), procesu nastanka mulita prethodi sagorevanje i izlazak organskih supstanci i nitrata sadržanih u mulitnim prekursorima [146]. Manje izraženi endotermni efekat na 280°C kod gela HS-4, ukazuje na slabiju povezanost kod silikatnih struktura kao konstituenata mulitnog gela, odnosno na manju razgranatost silika gel struktura. Ovaj podatak je usaglašen sa DTA podatkom o krajnjoj temperaturi, kada gel prestaje da gubi masu. Kod gela HS-4, krajnja temperatura gubitka mase je 320°C, a kod gela HS-2, ta temperatura iznosi 350°C, što ukazuje da se gel HS-4 u toku termičkog zagrevanja brže oslobađa organskih primesa i nitrata.

IR rezultati su pokazali da na početku procesiranja mulita iz mulitnog sola, kod uzorka HS-2, pored strukturne vode i nitrata su prisutne Al^{tetr.}, Al^{oct.}, Si^{tetr.} koordinacije, što ukazuje da dodatkom mulitnih klica u količini do 2 % u odnosu na očekivani prinos mulita nije došlo do značajnije promene polazne strukture gela, pošto je ova struktura slična strukturi kao i kod uzorka mulitnog gela HSt. U toku procesiranja, a što to prikazuju

podaci IR spektara mulitnog gela termički zagrevanog na 600°C dolazi do stvaranja Al-O-Si veza. Konačno, kod uzoraka termički zagrevanih na temperaturi od 1000°C kada je formiran prema DTA i XRD rezultatima mulit, prisutne su Al-O-Si veze i koordinacije katjona Al^{oct} i Si^{tetr}. XRD analiza kod oba uzorka (HS-2 i HS-4) je pokazala da su nakon termičke obrade mulitnih gelova sa dodatkom "seed"-a prisutne i prateća kristalna forma slična mulitu i sol-gel mulitna faza. Ovi rezultati ukazuju da u slučaju dodavanja klica mulita u polimerni sol sa mulitnim prekursorima, se ne obezbeđuje uslovi potpunog polimernog procesiranja, tako da gel struktura postignuta na ovaj način nije obezbedila direktnu transformaciju mulitnog gela sa dodatkom "seed"-a, na temperaturi od 1000°C, samo u mulit. Pikovi koji ukazuju na prisustvo mulita su više izraženi kod uzorka HS-4 nego HS-2. Difrakcioni pikovi kod uzorka HS-2, koji ukazuju na prisustvo prateće kristalne forme slične mulitu, su podjednako izraženi kao i pikovi koji odgovaraju sol-gel mulitu. Navedena dva podatka nadalje ukazuju da se u toku procesiranja mulita, uz dodatak "seed"-a, sa povećanjem sadržaja mulitnih klica u polaznom rastvoru obezbeđuju bolji uslovi za transformaciju mulitnog gela u sol-gel mulit, što potvrđuje pretpostavku da dodatak "seed"-a ima uticaj na heterogenu nukleaciju. Taj uticaj se ogleda u smanjenju energetske barijere prilikom nukleacije mulitnih čestica koje nukleišu iz mulitnog gela u toku termičke obrade.

Pretpostavku o uticaju "seed"-a kao nukleanta u toku transformacije mulitnog gela u mulit, potvrđuje i SEM analiza uzoraka mulita, termički obrađenog na 1000°C, pri čemu je uočena finija mikrostruktura u odnosu na uzorke mulita bez "seed"-a. Ova finija mikrostruktura je uslovljena heterogenom nukleacijom koju su upravo obezbedile "seed" čestice. Finija mikrostruktura uzoraka mulita sa dodatkom "seed"-a, ukazuje na mogućnost, da se u toku procesiranja mulita pored relativno niske temperature nastanka mulita obezbede i uslovi za stvaranje "guste" strukture mulita, koja se nije mogla obrazovati u toku polimernog procesiranja mulita.

2.5. ZAKLJUČCI

U cilju snižavanja temperature nastanka mulita primenjeno je sol-gel procesiranje. Pri određivanju eksperimentalnih uslova, hipoteza je bila da samo pri određenim uslovima procesiranja moguće je dobiti strukture gela koje omogućuju vezivanje Al jona iz sola ili rastvora u obrazovanu silika gel strukturu i nakon njene transformacije u toku dalje termičke obrade, dobijanje niskotemperaturnog mulita. Posebno je ispitan uticaj procesnih promenljivih na strukturu mulitnog gela, pošto od strukture zavisi njegovo ponašanje u toku zagrevanja i transformacija gela u mulit. Pored polimernog procesiranja pri čemu su kao polazni reaktanti korišteni samo Si-alkoksid i Al-nitrat, proučavanje je prošireno i na uticaj primesa u obliku fluornog jona i uticaj "seedinga" na temperaturu nastanka mulita. Na osnovu urađenih ispitivanja i dobijenih rezultata može se zaključiti sledeće:

1.1. Zaključeno je da se u toku procesiranja izborom određenih procesnih promenljivih, obrazovanjem različitih silika gel struktura je moguće uticati na temperaturu nastanka mulita.

1.1.a. U slučaju procesiranja kada su kao polazni reaktanti korišteni Si-alkoksid i Al-nitrat dobijene su polimerne gel strukture koje u zavisnosti od ostalih uslova procesiranja (pH , R , $T_{geliranja}$, stepen razblaženja) su se u toku termičke obrade transformisale u mulit na temperaturi nižoj od $1000^{\circ}C$. Utvrđeno je da mulit nastaje samo u uslovima procesiranja kada se Al-O-Si veze uspostavljaju već u gel stanju, što omogućuju uslovi procesiranja pri $pH < 7$, $R < 65$ i $T_{geliranja} = 60^{\circ}C$.

1.1.a.1. U slučaju procesiranja pri $pH = 1$, $T_{geliranja} = 60^{\circ}C$, $R = 27$ i stepenu razblaženja od 16.5 mol etanola/mol Al nitrata dobijeni gel se transformisao samo u mulit na temperaturi od $970^{\circ}C$, što je tumačeno obrazovanjem lančastih gel struktura sa dugim lancima ili manje razgranatih gel struktura.

1.1.a.2. Promenom uslova hidrolize Si-alkoksida ($pH > 4$, $R > 27$) uz $T_{geliranja} = 60^{\circ}C$ su otežani uslovi za obrazovanje mulita, tako da je nakon termičke obrade na $1000^{\circ}C$ pored mulita registrovana i prateća faza slična mulitu što je tumačeno obrazovanjem razgranatih gel struktura povećanog stepena granjanja.

1.1.a.3. U slučaju procesiranja pri $pH = 1$, $T_{geliranja} = 60^{\circ}C$, stepenu razblaženja = 16.5 mol etanola/mol Al nitrata ali pri $R < 27$ takođe je nakon termičke obrade na $1000^{\circ}C$ nastao mulit ali mnogo sporije nego pri $R = 27$ što je tumačeno obrazovanjem suviše kratkih lanaca, koji manje pogoduju nastanku niskotemperaturnog mulita.

1.1.a.4. Da u slučaju kada se količina vode koja učestvuje u hidrolizi povećava ($R=110$), bez obzira što je kod polaznog rastvora vrednost $pH < 4$, u toku transformacije gela u mulit, pored mulitne faze je prisutna i prateća kristalna faza slična mulitu.

1.1.a.5. Kada se procesiranje odvijalo na temperaturi od 20°C uz $pH < 4$ i $R < 65$ nije došlo do geliranja.

1.1.b.1. Kada su kao polazni reaktanti korišteni Si-alkoksid i Al-alkoksid, dobijene su koloidne gel strukture koje su se transformisale u mulit tek na temperaturi od 1278°C .

1.1.b.2. U slučaju kada su kao polazni reaktanti korišteni Si-alkoksid i Al- nitrat pri $pH > 7$ u toku termičke obrade na temperaturi od 1000°C nije došlo do kristalizacije, što je tumačeno obrazovanjem koloidnih gel struktura.

1.2. Kod mulita dobijenog sol-gel postupkom intenziteti XRD pikova ne odgovaraju u potpunosti ortorombičnom mulitu dobijenim klasičnim procesiranjem. Pored ovoga niskotemperaturni sol-gel mulit pokazuje više simetričnu strukturu, pošto nije registrovano cepanje difrakcionog pika na položaju $2\theta = 26^{\circ}$.

1.3. Sol-gel muliti, dobijeni pri različitim uslovima procesiranja predstavljaju familiju mulita pri čemu dolazi do preraspodele intenziteta koje se pripisuju različitom sastavu. Više simetrična struktura i sami polazni uslovi procesiranja koji se odvijaju u rastvoru ukazuju da su putevi procesiranja kod sol-gel mulita bili mnogo pogodniji nego kod klasičnog mulita, gde je mulit dobijen iz rastopa.

2.1. Dodavanjem fluornog jona u alumosilikatni sol značajno se ubrzavaju reakcije hidrolize TEOS-a i time i geliranje, tako da se u tom slučaju dobivaju gelovi slični kao i pri pH uslovima gde je $pH > 2$.

2.2. Za razliku od OH^- jona, prisustvo fluornog jona dovodi do kidanja veza između strukturnih konstituenata nastalih u toku razvoja strukture gela. Tako se skala mešanja polaznih reaktanata i dalje zadržava na molekulskom nivou što je mnogo povoljniji uslov za transformaciju mulitnog gela u mulit. Sa druge strane, prisustvo fluornog jona dovodi do razdvajanja faza čime obezbeđuje uslove za heterogenu nukleaciju koja u toku transformacije gela u mulit omogućuje bržu kristalizaciju i time nižu temperaturu nastanka mulita.

2.3. U slučaju primene fluornog jona kao primese pri polimernom procesiranju sol-gel mulita pokazano je da najnižu temperaturu nastanka kristalne faze od 890°C pokazuje uzorak HF-3 sa 3.5 % dopiranog fluornog jona u odnosu na očekivani prinos mulita što je tumačeno obrazovanjem Al-O-Si veza već na samom početku procesiranja (na temperaturi od 110°C).

2.4. Mulitna faza na temperaturi od 1000°C se obrazovala kod uzoraka sa 3.5 % i 5 % dopiranog fluornog jona, dok je kod uzorka sa 2% dopiranog fluornog jona nakon termičke obrade na 1000°C pored mulitne faze, registrovana i slabo izražena prateća kristalna forma slična mulitnoj fazi.

2.5. Upoređivanjem temperatura nastanka mulita uočava se da zavisnost između temperature nastanka mulita i sadržaja dopiranog fluornog jona nije linearna što podrazumeva da se povećanjem sadržaja F⁻ jona utiče na sniženje temperature nastanka mulita do 3.5 % u odnosu na očekivani prinos mulita. Ako se sadržaj F⁻ jona i dalje povećava, temperatura nastanka mulita raste što je tumačeno obrazovanjem veoma kratkih lanaca.

3.1. Dodatak "seed"-a u rastvor sa mulitnim prekursorima se odrazio na brzinu geliranja. Veoma brzo geliranje je uslovalo razvoj visoko razgranatih gustih struktura silika gela i kod uzorka sa 2 % i sa 4 % mulitnih čestica u odnosu na očekivani prinos mulita što je otežalo uključivanje Al-jona iz alkoholnog rastvora Al-nitrata u obrazovane gel strukture silike.

3.2. Temperatura nastanka kristalne faze kod uzorka sa dodatkom "seed"-a sa 4 % mulitnih čestica iznosi 970°C, a kod uzorka sa dodatkom od 2 % mulitnih čestica, iznosi 980°C, što ukazuje da se temperatura nastanka kristalne faze snižava povećanjem sadržaja "seed"-a. Mogućnost nastanka mulita u prisustvu "seed"-a na temperaturi od 970°C je tumačena stvaranjem Al-O-Si veza već u gel stanju.

3.3. Nakon termičke obrade mulitnih gelova na temperaturi od 1000°C sa dodatkom "seed"-a su identifikovane i prateća kristalna faza slična mulitu i sol-gel mulitna faza, što je tumačeno da dodatkom "seed"-a u toku procesiranja se utiče na formiranje više razgranatih struktura gela

3.4. Finija mikrostruktura uzoraka sa "seed"-om u odnosu na uzorke bez "seed" čestica je tumačena heterogenom nukleacijom koju su upravo obezbedile "seed" čestice. Fina mikrostruktura uzoraka mulita sa dodatkom "seed"-a ukazuje na mogućnost dobijanja nanostrukturnog mulita sol-gel postupkom.

LITERATURA

1. Schneider, H. and Okada, K., "Mullite and Mullite Ceramics", Edited by Schneider, H., Okada, K. and Pask, J., John Wiley & Sons, New York, 1994: 1,85,105,199.
2. Schneider, H. and Okada, K., "Mullite and Mullite Ceramics", Edited by Schneider, H., Okada, K. and Pask, J., John Wiley & Sons, New York, 1994: 5-82.
3. Ismail M.G.M.U and all, J. Am. Ceram. Soc. 73 (1990) 2736-2739
4. Nassau, K., Rabinovich, E.M., Miller, A.E. and Gallagher, P.K., J. Non-Cryst. Solids, 82(1986) 78.
5. Tsukada, T., Shinmei, M. and Yokokawa, T., J. Non-Cryst. Solids, 100 (1988) 435.
6. Okada K., Otsuka N. and Somiya S., Ceram. Bull., 70 (1991) 1663-1670.
7. Bowen, N.I. and Greig, J.W., J. Am. Ceram Soc. 7 (1924), 238-254.
8. Winkler, H.G.F., "Petrogenesis of Metamorphic Rocks", 3rd edn. Springer, New York, Heidelberg, Berlin, 1974: 2.
9. Sosman, R.B., Am. Ceram. Soc. Bull. 35(1956) 130-131.
10. Aksay, I.A. and Dabbs, D.M., J. Am. Ceram Soc. 74 (1991) 2143-2158.
11. Grofcsik, J. and Tamas, F., "Mullite its Structure, Formation and Significance", House of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest (1961) 3.
12. Bauer, W.H., Gordon, I. and Moon, C.H., J. Am. Ceram Soc. 33(1950), 140-143.
13. Bauer, W.H. and Gordon, I., J. Am. Ceram Soc. 34(1951), 250-254.
14. Davis, R.P. and Pask, J.A., "Mullite in High Temperature Oxides", Part IV, edited by Alper A.M., Academic Press, New York (1970) 37.
15. Dokko, P.C., Pask, J.A., and Mazdyasni, K.S., J. Am. Ceram Soc. 60 (1977), 150-155.
16. Aksay, I.A. and Pask, J.A., J. Am. Ceram Soc. 58 (1975), 507-512.
17. Kingery, D.W., "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons, New York (1970), 304.
18. Shepard, E.S., Rankin G.A. and Wright W., Am. J. Sci 28 (1909) 301.
19. Aramki, S. and Roy, R., J. Am. Ceram Soc. 42 (1959), 644-645.
20. Aramki, S. and Roy, R., J. Am. Ceram Soc. 45 (1962), 229-242.
21. Pask J.A., Ceram. Trans. 6 (1990) 6-13.
22. Prochazka, S. and Klug, F.J., J. Am. Ceram Soc. 66 (1983), 874-880.
23. Cameron, W.E., Am. Ceram Soc. Bull. 56 (1977) 1003-1011.
24. Đurović, S., J. Am. Ceram Soc. 45 (1962) 157-161.
25. Saefeld, W. and Gusse, H., "Mullite and Mullite Matrix Composites", Edited by Somiya, S. and all, Westerville, Ohio (1990) 73-101.
26. Burnham, C.W., Carnegie Ins. Washington Yearb. 62(1963) 158-162.
27. Sadanga, R., Tokonami, M. and Takeuchi, Y., Acta Crystallogr., 15 (1962) 65-68.

28. Smith, D.G.W. and Connel, J.D.C., *Mineral Mag.*, 35 (1966) 1274-1278.
29. Schneider, H., *Mullite and Mullite Matrix Composites*, Edited by Somiya S. and all, Westerwille, Ohio (1990) 135-157.
30. Morimoto, N., Nakajama, M. and Kitamoto, M., "Mullite and Mullite Matrix Composites", Edited by Somiya S and all, Westerwille, Ohio (1990) 115-124.
31. Agrel, S.O. and Smith, J.V., *J.Am.Ceram Soc.* 43 (1960), 69-76.
32. Taylor, W.H., *Z.Krist.*, 68 (1928) 503-521.
33. Kurylenko, C., *Ceram. Abstr.*, (1954) 1175.
34. Scholze, H., *Ber.Dtch.Keram.Ges.*, 32(1955)381-385.
35. Tokonami, M., Nakajima, Y. and Morimoto, N., *Acta Crystallogr.*, A36 (1980) 270-276.
36. Nakajama, Y., Morimoto, Y. and Watanabe, E., *Proc.Jpn.Acad.* 51(1975) 173-178.
37. Nakajama, Y. and Ribe, P.H., *Amer.Mineral.*, 66 (1981)142-147.
38. Ossaka, J. *Nature*, 191 (1961), 1000-1001.
39. Hoffman, D.W., Roy, R. and Komarnenei, S., *J.Am.Ceram. Soc.* 67(1984) 468-471.
40. Kanzaki, S., Tabata, H. and Kumazawa, T., *J.Am.Ceram. Soc.* 68(1985) C-6-C-7.
41. Okada, K. and Otsuka, N., *J.Am.Ceram. Soc.* 69(1986) 652-656.
42. Sakurai, O., Mizutani, N., and Kato, M., *J.Ceram.Soc.Jpn.*, 96 (1988) 639-645.
43. Pouxviel, J.C. and all, "Glasses and Ceramics", Edited by, Brinker, C.J., Clark, D.E. and Ulrich, D.R.(1986) 269-274.
44. Weiss, A., Range, J. and Russow, J., "Proceedings of the International Clay Conference", Tokyo (1969), Edited by Heller, L., Israel Univerity Press, (1970) 34.
45. Oyamada, R., *Denki Kagoaku*, 49 (1981) 286-292.
46. Lemaitre, J., Leonard, A.J. and Delmon, B., *Bull.Mineral.*, 105 (1982) 501-507.
47. Takamori, T. and Roy, R., *J.Am.Ceram. Soc.* 56(1973) 639-644.
48. Hamano, K., Sato, T., Nakagawa, Z., *Yogyo-Kyokai-Shi*, 94 (1986)818-822.
49. Mitachi, S. and all, "Annual Meeting Abstracts of Ceramic Society of Japan" (1986) 239-240.
50. Yamada, H. and Kimura, S., *Yogyo-Kyokai-Shi*, 70 (1962) 87-93.
51. Suzuki, M. and all., *Yogyo-Kyokai-Shi* 92 (1984) 320-27.
52. Suzuki, H. and Saito, H., *Yogyo-Kyokai-Shi* 95 (1987) 697-702.
53. Yoldas, B.E., *Am.Ceram.Soc.Bull.*, 59 (1980) 479-483.
54. Mazdiyasn, K.S. and Brown, L.M., *J.Am.Ceram. Soc.* 55(1972) 548-552.
55. Hirata, Y., Minamizono, H. and Shimada, K., *Yogyo-Kyokai-Shi* 93 (1985) 36-44.
56. Al-Jarsha, Y.M.M., Bidle, K.D., Das, A.K., Davies, T.J., Emblem, H.G., Jones, K., McCullough, J.M., Rahman, M.A.M.A. and Wakefield, K., *J.Mater.Sci.*, 20 (1985) 1773-1781.
57. Meng, G.Y. and Hugigns, R.A., *Mat.Res.Bull.*, 18 (1983) 581-588.
58. Wiegmann, V.J. and Horte, C.J., *Z.Algem.Chem.*, 286(1956)268-287.

59. Chakraborty, A.K. and Ghosh, D.K., *J.Am.Ceram. Soc.* 70 (1987) C-46-C-48.
60. Chakraborty, A.K., *J.Am.Ceram. Soc.* 62 (1979) 120-124.
61. Saito, H., Mizuno, M., Shiraishi, M. and Yamashita, K., "Annual Meeting Abstracts of Ceramic Society of Japan" (1987) 233-234.
62. Kubota, Y. and Takagi, H., "Annual Meeting Abstracts of Basic Science of Ceramic Society of Japan"(1986) 62.
63. Comoforo, J.E., Fisher, R.B. and Bradley, W.F., *J.Am.Ceram. Soc.* 9 (1948) 254-259.
64. Glass, D., *Am.Mineral.*, 39 (1954) 193-207.
65. Tsuzuki, Y., *J.Earth Sci.*, 9 (1961) 305-344.
66. Okada, K., Otsuka, N., Oosaka, J., *Clay Sci.*, 6(1987) 283-294.
67. Hirata, Y. and Shimada, K., "New Investigations of Functional Ceramics", Edited by Koizumi (1985) 18-19.
68. Brindley, G.W. and Nakahira, M., *J.Am.Ceram. Soc.* 42 (1959) 314-318.
69. Brindley, G.W. and Nakahira, M., *J.Am.Ceram. Soc.* 42 (1959) 319-324 .
70. Chakraborty, A.K. and Ghosh, D.K., *J.Am.Ceram. Soc.* 60(1977) 165-166.
71. Chakraborty, A.K. and Ghosh, D.K., *J.Am.Ceram. Soc.* 61 (1978) 170-173.
72. Srikrishna, K. and all., *J.Mater.Sci.* 25(1990) 697-612.
73. Leonard, A.J., *J.Am.Ceram. Soc.* 60 (1977) 37-43.
74. Bullens, M., Leonard, A.J. and Delmon, B., *J.Am.Ceram. Soc.* 61 (1978) 81-84.
75. Percival, H.J., Duncan, J.F. and Foster, P.K., *J.Am.Ceram. Soc.* 57 (1974) 57-61.
76. Brown, and all, *J.Am.Ceram. Soc.* 68 (1985) 298-301.
77. Nishu, K. and all, " Abstracts of the 27th Symposium of Basic Science of Ceramic", Paper No1B08, Ceramic Society of Japan (1989) 86.
78. Chakraborty, A.K. and Ghosh, D.K., *J.Am.Ceram. Soc.* 61(1978) 90-91.
79. Lemaitre, J., Leonard, A.J. and Delmon, B., "Proceedings of the International Clay Conference (Mexico City, 1975)", Edited by Bailey, S.W. Applied Publishing, Wilmette, IL(1976) 545-552
80. Okada, K., Otsuka, N., *J.Am.Ceram. Soc.* 69(1986) C-251-C-253.
81. Okada, K., Otsuka, N., "Mullite and Mullite Matrix Composites", Edited by Somiya, S, Davis R.F, and Pask, J.A., American Ceramic Society, Westerville, OH (1990) 375-387.
82. Abe, Y. and all, *Nippon Seramikusu Kyikai Gakojutu Ronbunshi* 96 (1988) 221-224.
83. Hori, S. and Kurita, R., "Mullite and Mullite Matrix Composites", Edited by Somiya, S, Davis, R.F, and Pask, J.A., American Ceramic Society, Westerville, OH (1990) 311.
84. MacKenzie, K.J.D., *Trans.Brit.Ceram.Soc.* 68 (1969) 97-101.
85. MacKenzie, K.J.D., *Trans.Brit.Ceram.Soc.* 68 (1969) 101-103.

86. Lemaitre, J., Leonard, A.J. and Delmon, B., "Proceedings of the International Clay Conference (Mexico City, 1975)" edited by Bailey, S.W. Applied Publishing, Wilmette, IL (1976) 539-544.
87. Chakraborty, A.K. and Ghosh, D.K., *J. Am. Ceram. Soc.* 71(1988) 978-987.
88. Brindley, G.W., *J. Am. Ceram. Soc.* 42 (1959) 311-314.
89. Iwai, S., Tagai, H. and Shimamune, T., *Acta Crystallogr.* B27 (1971) 248-250.
90. Freund, F., *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* 44(1976)5-13.
91. Snouparlak, B., Sarikaya, M. and Aksay, I.A., *J. Am. Ceram. Soc.* 70(1987)837-842.
92. Johnson, S. and Pask, J.A., *Am. Ceram. Soc. Bull.* 61(1982) 838-842.
93. Campos, T.W. de Souza Santos, T. and de Souza Santos P., *J. Am. Ceram. Soc.* 59 (1976) 357-360.
94. Saruhan, B. and Schneider, H., *J. Mater. Sci.* (1993)
95. Osaka, J., *Nature (London)* 19 (1961) 1000-1001.
96. Schneider, H., *J. Am. Ceram. Soc.* 70(1987) C43-C45.
97. Mizuno, M., "Mullite and Mullite Matrix Composites", Edited by Somiya, S., Davis, R.F. and Pask, J.A., American Ceramic Society, Westerville, OH (1990) 413-424.
98. Hyatt, J.M. and Bansal, P.N., *Journal of Materials Science* 25(1990) 2815-2821.
99. Somiya, S., Yoshimura, M., Suzuki, M. and Yamaguchi T., "Mullite and Mullite Matrix Composites", Edited by Somiya, S, Davis, R.F. and Pask, J.A., American Ceramic Society, Westerville, OH (1990) 287-310.
100. Yasumori, A. and all, *Phys. Chem. Glasses* 31(1990) 1-9.
101. Sato, T., Hamano, K. and Nakagawa, Z., "Abstracts of the 23rd Symposium of Basic Science of Ceramics", Paper No. 1C09, Ceramic Society of Japan, Tokyo, Japan (1985) 237.
102. Tsuchiya, T., Sei, T. and Kanda, H. "Abstract of the Annual Meeting of the Ceramic Society of Japan", Paper No. 2D13, Ceramic Society of Japan, Tokyo, Japan (1990)
103. Kumazawa, T. and all, "Mullite and Mullite Matrix Composites", Edited by Somiya, S, Davis, R.F. and Pask, J.A., American Ceramic Society, Westerville, OH (1990) 401-411.
104. Kadogawa, Y. and Yamasaki, Y., *Nippon Seramikusu Kyikai Gakojutu Ronbunshi* 97 (1989) 392-395.
105. Yamane, M., Inoue, S. and Yasumori, A., *J. Non-Cryst. Solids*, 63(1984)13-21.
106. Shalumov, B.Z., Bessarabow, A.M., Mikheev, M.V., Gornostaeva, L.A. and Polyakov, B.I., *React. Kinet. Catal. Lett.* 25 (1984) 177-179.
107. Yasumori, A., Anma, M. and Yamane, M., *Phys. Chem. Glasses* 30(1989)193-201.
108. Hamano, K., Okada, S. and Hayashi, M., "Abstract of the Annual Meeting of the Ceramic Society of Japan", Tokyo, Japan (1990) 124.
109. Okada, K. and Otsuka, N., *J. Am. Ceram. Soc.* 70 (1987) C245-247.
110. Hulling, J.C. and Messing, G.L., *J. Am. Ceram. Soc.* 70 (1987) 1725-1729.

111. Brinker, C.J. and Scherer, G.W., "Sol-Gel Science", Academic Press Boston (1990) 2,97,357, 453,515.
112. Iler, R.K., "The Chemistry of Silica", Wiley, New York, (1979) 235.
113. Knight, C.T.G., Kirkpatric, R.J. and Oldfield, E., J.Mag.Reson 78 (1988) 32-40.
114. Hulling, J.C. and Messing, G.L., "Ceramic Powder Science-IV", edited by Hirano, S., Messing, G.L. and Hausner, H., American Ceramic Society, Westerville, OH (1991)
115. Orcel, G. and all, J.Non-Cryst.solid, 105(1988)223-231.
116. Brinker, C.J. and Sherer, G.W, J.Non-Cryst.solid, 70 (1985) 301-322.
117. Aoki, C., Ban, T., Hayashi, S. and Okada K., "Abstract of the Annual Meeting of the Ceramic Society of Japan", Paper No.2E16, Tokyo, Japan (1992) 223.
118. Baes, C.F. and Mesmer, R.F., "The hydrolysis of cations", Wiley, New York (1976) 2.
119. Aoki, C., Ban, T., Hayashi, S. and Okada K., "3rd Euro-Ceramics", Edited by Duran P. and Fernandez J.F., (1993)387-392.
120. Scherer, G.W., J.Am.Ceram. Soc. 73 (1990)1-14.
121. Zarzycki, J., "Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites", Edited by Hench, L.L. and Ulrich, D.R., John Wiley & Sons, New York (1984) 27.
122. Brinker, C.J., Scherer, G.W. and Rot, E.P, J.Non-Cryst.Solids, 82(1986) 57-68.
123. Orgaz, F. and Rowson, H., J.Non-Cryst.Solids, 72 (1985) 345-368.
124. Brinker, C.J., Rotf, E.P. and Scherer G.W., J.Non-Cryst.Solids, 71 (1985) 171.
125. Low, I.M. and Mc Pherson, R., Journal of Material Science 2 (1989) 926-936.
126. Cameron, W.E., Amer.Mineral 62 (1977) 747.
127. Komarnenei, S. and Roy, R., J.Am.Ceram. Soc. 68(1985)C-243.
128. Ismaili, M.G.M.U., Nakai, Z. and Somyia, S., J.Am.Ceram. Soc. 70 (1987)C-7-C-8.
129. Caligaris, M., Quaranta, N. and Caligaris, R., Key Engineering Materials Vols. 132-136 (1997) 881-891.
130. Hulse, C.O. and Pask, J.A., J.Am.Ceram. Soc. 49 (1966) 312-318.
131. Lessing, A., Gordon R.S. and Mazdyasni K.S., J.Am.Ceram. Soc. 58 (1975) 149.
132. Claussen T. and Jahn J., J.Am.Ceram. Soc. 63 (1980)228-229.
133. Moya, S. and Osendi, M., J.Mater.Sci., 19(1984)2909-2914.
134. Becher, P.F. and Tiegs, T.N., J.Am. Soc. 70 (1987) 651-654.
135. Hirata, Y., Matsushita S., Isihara Y., and Katsuki H., J.Am.Ceram. Soc. 74 (1991) 2438-2442.
136. Canon, W.R. and Langdon., T.G., J.Mater.Sci. 18(1983) 1-50.
137. Ohnishi, H., Kawanami, T., Nakahira, A. and Niihara K., J.Ceram.Soc.Jpn. 98(1990) 541-547.
138. Gentilman, R.L., Infrared Opt.Transm.Mater.Proc.SPIE, 683 (1986) 2-11.
139. Andrew, L.J. and all, J.Lurne, 36 (1986) 18-24.
140. Simendić, B. i Radonjić, Lj., Savetovanje srpskog hemijskog društva, Beograd, 1999, Po-82.
141. Colomban, Ph., J. of Materials Science 24(1989) 3011-3020.

142. Li, D.X. and Thompson, W.J., *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 964-969.
143. Simendić, B. i Radonjić, Lj., TEOTES, PO-86, Čačak (1994)
144. Simendić, B. and Radonjić, Lj., *Ceram. Int.* 24 (1998) 553-557.
145. Simendić, B. and Radonjić, Lj., *J. Therm. Anal. Cal.*, 56(1999) 199-204.
146. Li, D.X. and Thompson, W.J., *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 574-578.
147. Inoue, M., Kominami, H. and Inui, T., *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 793-795.
148. Radonjić, Lj. and Nikolić, Lj., *J. Eur. Ceram. Soc.*, 7(1991) 11.
149. Simendić, B. and Radonjić, Lj., "2nd International Conference of the Chemical Societies of the South-Eastern European Countries" PO-224, Thessaloniki (2000).
150. Myre, P. and Hundere, A.M., *Am. Ceram. Soc. Bull.* 81(2002) 38-47.

BIOGRAFSKI PODACI:

Kandidat Mr. Borislav Simendić dipl.ing. rođen je u Osijeku, Republika Hrvatska 21.05.1953. Osnovnu i srednju školu – gimnaziju završio je u Belom Manastiru sa odličnim uspehom. U II-om razredu gimnazije na republičkom takmičenju (Hrvatska) iz hemije osvojio je treće mesto. Na Tehnološki fakultet odsek Hemijsko inženjerstvo upisao se 1972. godine, a završio ga je 1977 godine sa prosečnom ocenom 8,36. Godine 1978 se zaposlio u preduzeću "Elektroporcelan" gde i danas radi. U toku radnog veka uglavnom je bio angažovan na poslovima razvoja elektroporcelanskih materijala i razvoja tehnologija koje prate elektroporcelan. U toku rada je nagrađivan godišnjom nagradom SOUR-a Rade Končar i kao inovator. Godine 1987. na Tehnološkom fakultetu odsek Hemijsko inženjerstvo odbranio je magistarski rad pod nazivom " Primena tufa kao zamena za feldspat u elektroporcelanskoj masi u industrijskim uslovima ".

Govori engleski i nemački jezik. Od 1990. godine zajedno sa prof. dr. Ljiljanom Radonjić učestvuje u naučno istraživačkim radovima na području procesiranja sol-gel mulita, pri čemu je ukupno objavljeno 14 radova. Od toga su tri rada štampana u časopisima od međunarodnog značaja (jedan je u štampi) i četiri rada je saopšteno na međunarodnim kongresima.

Spisak objavljenih radova:

1. B.Simendić, "Primena tufa kao zamena za feldspat u elektroporcelanskoj masi u industrijskim uslovima", magistarski rad, Tehnološki fakultet Novi Sad, 1987
2. B.Simendić, "Mogućnosti unapređenja tehničke funkcije u procesu osiguranja kvaliteta elektroporcelanskih izolatora", savetovanje SHD, Novi Sad 1988
3. B.Simendić i Lj. Radonjić, "Niskotemperaturno procesiranje mulita", Savetovanje SHD Novi Sad 1990, poster
4. B.Simendić i Lj.Radonjić " Uticaj mikrostrukture gela na kristalizaciju mulita", Savetovanje SHD, Beograd 1994, usmeno
5. B.Simendić i Lj. Radonjić, " Uticaj hidrolize TEOS-a na procesiranje mulita", TEOTES Čačak 1995, poster
6. B.Simendić, S.Isakovski i J.Ranogajec, "Analiza mikrostrukture elektroporcelana obrazovanog na bazi tufa", I kongres elektronske mikroskopije Novi Sad, 1994, usmeno
7. B.Simendić, S.Isakovski i J.Ranogajec, "Analiza mikrostrukture elektroporcelana sa i bez tufa", I kongres elektronske mikroskopije Novi Sad, 1994, usmeno
8. B.Simendić and Lj.Radonjić, " Low temperature transformation of alumosilicates gels", Rimini 1994, poster
9. B.Simendić and Lj. Radonjić, " Phase transformation during the heat treatment of sol-gel mullite" ESTEC 7, Balaton 1998, poster
10. B.Simendić and Lj.Radonjić, " Low temperature transformation of alumosilicates gels", Ceram. International Vol. 24 (1998), 553-557
11. B.Simendić and Lj. Radonjić, " Phase transformation during the heat treatment of sol-gel mullite", J. Therm.Anal.Cal.,56(1999)199-204
12. B.Simendić i Lj. Radonjić, " Uticaj primesa na procesiranje sol- gel mulita", Yucomat 99, Herceg Novi 1999, poster
13. B.Simendić i Lj. Radonjić, " Uticaj seedinga na transformaciju sol-gel mulita", Savetovanje SHD Beograd 1999, poster
14. B.Simendić i Lj.Radonjić, " Uticaj mulitnih klica na transformaciju sol-gel mulita", Tehnološki fakultet Novi Sad 1999, poster
15. B.Simendić and Lj.Radonjić, " Effect of fluorine addition on the sol- gel mullite formation", 2nd International Conference of the chemical Societies of the South-Eastern European countries, Halkidiki 2000, poster
16. B.Simendić and Lj.Radonjić, "Effect of Additions on the low Temperature Formation of Mullite", The 14th Conference on Glass and Ceramics, Varna, Bulgaria (2002), poster
17. B.Simendić and Lj. Radonjić, "Formation of Sol-Gel Nanostructure Mullite by Additions of Fluorine Ion" (rad u štampi).

