

Ústav fyziky plazmatu AV ČR  
Technická Univerzita Liberec FS

TEPLOTNÍ STABILITA  
PLAZMOVĚ DEPONOVANÝCH  
MATERIÁLŮ

Dizertační práce

2001

Ing. Pavel ROHAN

Ústav fyziky plazmatu AV ČR  
Oddělení materiálového inženýrství

Technická Univerzita Liberec FS  
Katedra slévárenství a metalurgie

# TEPLOTNÍ STABILITA PLAZMOVĚ DEPONOVANÝCH MATERIÁLŮ

UNIVERZITNÍ KNIHOVNA  
TECHNICKÉ UNIVERZITY V LIBERCI



3146071308

## DIZERTAČNÍ PRÁCE

Autor: Ing. Pavel ROHAN  
(ÚFP AV ČR, TU Liberec)

Školitel: prof. Ing. Jaroslav EXNER, CSc.  
(TU Liberec)

Školitel specialista: doc. Ing. Pavel CHRÁSKA, Dr. DrSc.  
(ÚFP AV ČR)

2001

U356 S

# OBSAH

|                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------|----|
| Obsah .....                                                  | 3  |
| Úvod .....                                                   | 4  |
| 1. Stručný přehled problematiky a dosavadních výsledků ..... | 5  |
| 1.1. Žárové stříkání, plazmové stříkání .....                | 5  |
| 1.2. Vybrané nástríkové materiály .....                      | 9  |
| 1.2.1. $Al_2O_3$ (oxid hlinitý) .....                        | 9  |
| 1.2.2. Čedič .....                                           | 13 |
| 1.2.3. Cordierit .....                                       | 15 |
| 1.2.4. Granáty .....                                         | 18 |
| 1.2.5. Mullit .....                                          | 21 |
| 1.2.6. Perovskit .....                                       | 23 |
| 1.2.7. Wollastonit .....                                     | 25 |
| 2. Cíle práce .....                                          | 28 |
| 3. Experimentální část .....                                 | 29 |
| 3.1. Použité materiály .....                                 | 29 |
| 3.1.1. Stříkací materiály .....                              | 29 |
| 3.1.2. Podložky .....                                        | 31 |
| 3.2. Příprava vzorků .....                                   | 32 |
| 3.2.1. Plazmové stříkání .....                               | 32 |
| 3.2.2. Dodatečné zpracování .....                            | 32 |
| 3.2.3. Vzorky pro měření .....                               | 33 |
| 3.3. Metody vyhodnocování .....                              | 37 |
| 3.3.1. Diferenční termická analýza, popis zařízení .....     | 37 |
| 3.3.2. Termodilatometrie, popis zařízení .....               | 40 |
| 4. Výsledky a jejich diskuse .....                           | 43 |
| 4.1.1. $Al_2O_3$ .....                                       | 43 |
| 4.1.2. Čedič .....                                           | 48 |
| 4.1.3. Cordierit .....                                       | 50 |
| 4.1.4. Granáty .....                                         | 54 |
| 4.1.5. Mullit .....                                          | 57 |
| 4.1.6. Perovskit .....                                       | 61 |
| 4.1.7. Wollastonit .....                                     | 65 |
| 4.2. Shrnutí výsledků .....                                  | 70 |
| 5. Závěry .....                                              | 71 |
| Literatura .....                                             | 74 |



## ÚVOD

Použití technických materiálů je v praxi limitováno jejich schopností odolávat nepříznivým účinkům prostředí. Vzhledem k již značnému "vyčerpání" možností použití klasických materiálů s vlastnostmi homogenními v celém průřezu součásti je v dnešní době věnována značná pozornost způsobům, jak ovlivnit materiálové vlastnosti právě jen v kritických místech. Situace, kdy v převážné většině technických aplikací je tímto místem povrch součásti, dala vzniknout oboru nazývanému "povrchové inženýrství". Tento obor zkoumá povrchové úpravy, které zahrnují vytváření odolných povrchů změnou jeho původních vlastností (např. povrchové kalení), syčení povrchu součásti prvky reagujícími se základním materiálem (např. cementace, nitridace), popř. nanášení povrchových vrstev s vyšší odolností proti namáhání v provozu (navařování, nástřiky, plátování výbuchem, plátování válcováním, pokovování, PVD, CVD). Jednou z nenahraditelných technologií nanášení odolných vrstev je právě plazmové stříkání (PS), technologie využívající principu žárového nanášení. Vrstvy zhotovené touto technologií se osvědčují jako ochrana před účinky různých druhů namáhání (eroze, abraze, otěr, teplotní šoky, atd.), často za zvýšených a vyšších teplot. Provozní tepelné namáhání a změny teplot během technologického procesu omezují použití materiálů pro plazmové stříkání. Použitá technologie a materiál nástřiku jsou hlavní faktory ovlivňující výsledné vlastnosti naneseného povlaku či vrstvy.

Předmětem studia této práce byly povlaky a vrstvy vytvořené plazmovým stříkáním. Tyto povlaky a vrstvy vznikají z malých částic velmi rychlým ohřevem v proudu plazmatu s následujícím velmi rychlým ochlazením na podložce. Vzhledem k řadě nestabilních, nerovnovážných a velmi rychlých procesů probíhajících v malých částicích je nesnadné určit přesné složení budoucích povlaků či vrstev.

Nástřikové materiály, použité pro plazmové stříkání, byly buď na bázi silikátů nebo titanitů. Uvedené materiály se často používají v klasické keramice. Pro plazmové stříkání se však používají zřídka. Některé materiály uvedené v této práci byly pro plazmové stříkání použity dokonce poprvé, např.  $\text{CaTiO}_3$ , čedič nebo wollastonit. Technologie plazmového stříkání v porovnání s klasickou keramikou umožňuje vytvořit součásti a polotovary klasickými metodami nedosažitelné. Jedná se zejména o přesnost výrobku a poměr příčného rozměru výrobku k tloušťce stěny (vytváření tenkostěnných výrobků).

Pro plazmové nanášení bylo použito hořáku s vodní stabilizací elektrického oblouku WSP 500 o výkonu 160 kW. Tento hořák má vyšší entalpii plazmatu než klasické plazmové hořáky s plynovou stabilizací oblouku a výrazně vyšší stříkáci výkon. Rozdíl ve výkonech je zhruba desetinásobný.

Povlaky se tímto zařízením vytvářely na ocelových podložkách (substrátech). Patentovaným postupem se pak povlaky z podložek snímaly a takto získané vrstvy byly použity pro další měření.

Pro popis změn v plazmově nanesených vrstvách vyvolaných působením teplot bylo použito metod teplotní dilatometrie a DTA (diferenčně termická analýza) doplněné RTG difrakcí a měřením hustoty. Údaje z dilatometrických měření byly použity pro určení teplotního součinitele lineární teplotné roztažnosti (např. ČSN EN821-1) a k indikaci postupu slinovacích pochodů nebo změn krystalografického uspořádání. Podobně jako DTA bylo měření teplotní roztažnosti použito i pro popis fázových transformací.

Znalost tepelného chování (teplotní stabilita, fázové transformace, fázové složení) a vlastností povlaků vytvořených plazmovým stříkáním jsou důležité pro průmyslové využití a další aplikace např. ve sklářském průmyslu, hutnictví, strojírenství apod. Pro toto použití má řada zkoumaných materiálů velmi dobré předpoklady. Ve formě povlaků jsou pak pro průmyslové využití rozhodující vztahy mezi kovovým substrátem a keramickým depozitem především za zvýšených teplot.



# 1. STRUČNÝ PŘEHLED PROBLEMATIKY A DOSAVADNÍCH VÝSLEDKŮ

## 1.1. ŽÁROVÉ STŘÍKÁNÍ, PLAZMOVÉ STŘÍKÁNÍ

Termín "žárové stříkání" označuje celou skupinu procesů, při kterých je většinou práškový materiál (ať kovový nebo nekovový) nataven a vzápětí s jistou kinetickou energií deponován na připravenou podložku. Jednotlivé natavené částice materiálu po dopadu na podložku ztuhnou a vytvoří vrstvu [1].

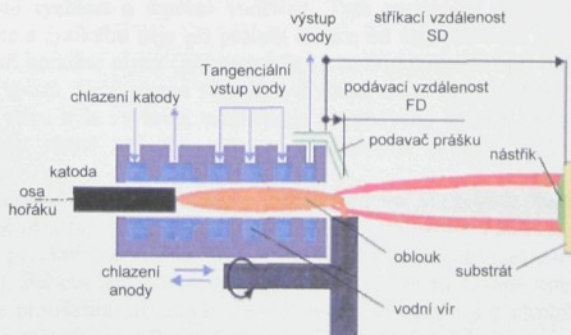
Jednotlivé technologie žárového stříkání (Tab. 1) se od sebe liší především podle zdroje tepelné a kinetické energie, která je předávána jednotlivým částicám přídavného materiálu. Podle tohoto hlediska lze přijmout dělení do následujících skupin dle způsobu ohřevu.

- Proud spalín hořlavé látky s kyslíkem, detonační vlna
- Elektrický oblouk [2]
- Plazma stabilizované plynem nebo vodou
- Vysokofrekvenční plazma

V případě plazmového stříkání plazma vytékající vysokou rychlostí z plazmatronu nejen ohřívá, ale i dodává kinetickou energii částicám přídavného materiálu. Ty do plazmového proudu dopravuje nosný plyn z podavače (vzduch, argon) za ústím trysky hořáku. Po urychlení a roztavení nebo jen natavení během průletu plazmatem dopadají částičky na povrch součástí, tuhnou a tvoří plazmový nástřik (Obr. 1).

| Metoda                   | Teplota [°C] | Rychlost dopadu [m.s <sup>-1</sup> ] | Výkon [kg.h <sup>-1</sup> ] |
|--------------------------|--------------|--------------------------------------|-----------------------------|
| Plamen (prášek)          | 2200         | 30                                   | 7                           |
| Elektrický oblouk (drát) | 5500         | 240                                  | 15                          |
| Plazma APS plyn          | 10-15 tis.   | 200                                  | 10                          |
| Plazma APS voda          | 28 tis.      | 100                                  | 30 – 100                    |
| Plazma VPS               | 10-15tis.    | 240 – 600                            | 10                          |
| HVOF                     | 3000         | 600 – 1000                           | Do 15                       |

Tabulka 1: Porovnání hlavních parametrů technologií žárového stříkání [3]. (APS-atmospheric plasma spraying, VPS-vacuum plasma spraying, HVOF high velocity oxy-fuel )



Obr. 1: Kapalčinou stabilizovaný plazmatron (schéma) a základní geometrie procesu plazmového stříkání

Plazmově deponované materiály (PDM) jsou používány pro vrstvy měnící povrchové vlastnosti substrátů, většinou strojních součástí. Slouží jako tepelné bariéry, popř. zvyšují odolnost povrchu součástí proti abrazi a jiným škodlivým vlivům. Další možnosti jejich využití je výroba samonosných součástí a polotovarů pro použití například v chemickém průmyslu nebo při výrobě pecních zařízení apod.

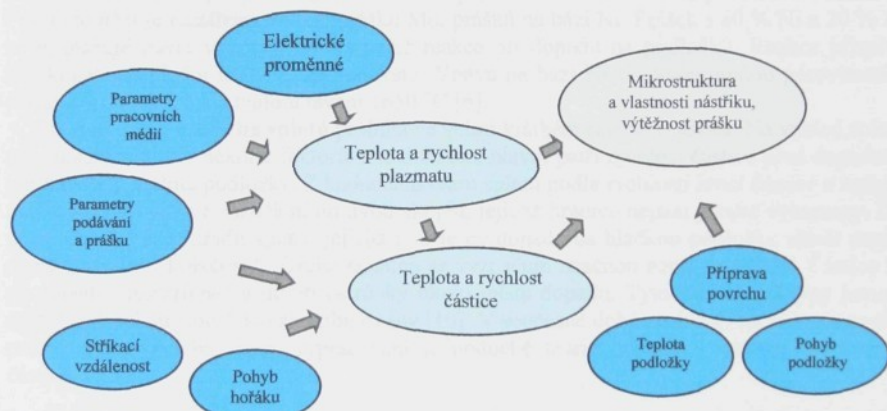
### Procesy při plazmovém stříkání materiálů

K úspěšnému vytvoření plazmového nástřiku je třeba dodržet celou řadu parametrů, z nichž většinu nelze získat prostým výpočtem a při jejichž matematickém modelování se lze potřebám technické praxe pouze přiblížit. Přesné stanovení stříkacích parametrů se stále pohybuje zčásti v empirické rovině a vnáší tak do tohoto technologického postupu značný podíl technického citu stříkacího personálu.

Soubor stříkacích parametrů lze rozdělit do skupin např. podle [1] na parametry týkající se:

- ohřevu a urychlení přídavného materiálu
- přídavného materiálu.
- vlastního substrátu pro nástřik

Schematické rozdělení parametrů stříkání je uvedeno na Obr. 2.



Obr. 2: Schéma parametrů při žárovém stříkání [4]

**Horké médium** (plazma, spaliny hořlavých látek) charakterizuje tepelný obsah, složení, teplota, výstupní rychlost a tepelná vodivost. Tyto parametry řídí natavování, urychlení, chemické reakce a fyzikální děje při průletu částice od ústí podávací trubičky do dopadu na podložku. Proud horkého plynu (plazmatu) je i hlavním činitelem při ohřevu substrátu nebo již utvořených splatů. Celý proces stříkání ovlivňuje, často negativně, okolní atmosféra. Pro snížení tohoto vlivu byla vyvinuta technologie plazmového stříkání (PS) při sníženém tlaku (VPS) [5], nebo různé způsoby ochrany plazmového proudu před míšením s okolní atmosférou [6].

**Přídavný materiál** pro technologii žárového stříkání je dodáván ve formě prášku, drátu případně plněné trubičky [7]. Omezení pro materiály, použitelné pro technologii PS, nejsou nijak přísná. V podstatě lze nanášet látky, které se během průletu plazmatem nerozkládají ani nesublímují [1]. Během letu proudem plazmatu je částice vystavena intenzivnímu působení prostředí rychle proudícího plazmatu. Částice, které se pohybují centrální částí proudu, jsou plně nataveny a přehřáté, u některých dojde i k odpaření. Větší částice, nebo ty, které jsou unášeny obálkou plazmatu, jsou nataveny jen zčásti anebo vůbec [8]. Na hmotnosti a velikosti částice také závisí rychlost, kterou získá urychlením plazmatem. Částice se po vstupu



do plazmatu pohybuje nižší rychlostí než plazma, aby pak, při letu v již zpomalené části jetu, "předháněla" plazma [9]. Po kolmém dopadu na substrát tuhne, vytváří tzv. "splat" [10] a stává se tak základním stavebním kamenem nástřiku. Kromě parametrů na Obr. 2 ovlivňuje výslednou architekturu nástřiku ještě např. úhel stříkání [11].

Příprava **povrchu podložky** pro stříkání je přizpůsobena následnému využití nástřikové vrstvy. Ve většině případů se nástřik stává prvkem měnícím vlastnosti povrchu součásti, v poslední době se však uplatňují i aplikace stříkaných vrstev samostatně, sejmuté ze substrátu. Jedná se zejména o součásti keramické, zhotovené plazmovým stříkáním [12], [13].

V obou případech vyžaduje substrát pečlivou úpravu povrchu před nanesením nástřiku. Pro zajištění co nejlepší přilnavosti musí být povrch zbaven nečistot, odmaštěn a zdrsňen otryskáním, případně jinou metodou (např. soustružením). Jako tryskáci medium je v současné době používán korund, ale i ocelová a litinová drť, karbid křemíku, křemenný písek a další [14]. V praxi převažuje použití umělého korundu, jehož výhody jsou například nízká spotřeba, ostrohrannost rozbitých částic, neulpívání prachových částic na substrátu, netvoření korozních produktů na povrchu součásti a nejvyšší hodnoty přilnavosti povlaku [14]. Tryskáním je ovlivněna i podpovrchová vrstvička materiálu, a to až do hloubky 400  $\mu\text{m}$  [15]. K metodám přípravy povrchu lze také počítat i nanesení vazné mezivrstvy, která se používá např. při nanášení keramických povlaků s koeficientem teplotní roztažnosti rozdílným než má substrát. Pro tento účel je rozšířeno použití prášku Mo, prášku na bázi Ni. Prášek s 80 % Ni a 20 % Al se vyznačuje navíc vývinem exotermické reakce při dopadu na podložku. Reakce přispívá k dokonalému ulpění nástřiku na substrátu. Vrstva na bázi NiAl vyniká malou pórovitostí a plynopropustností a má teplotu tavení 1650  $^{\circ}\text{C}$  [6].

Tuhnutí částic a **tvorba splatů** probíhá ve velmi krátkém časovém úseku. Na vzhled splatu po ztuhnutí má vliv několik faktorů, z nichž mezi hlavní patří rychlost částice před dopadem, její teplota a teplota podložky. Z hodnocení tvaru splatů podle rychlosti letící částice a teploty podložky [1] vyplývá rozdělení do dvou skupin, jejichž hranice nejsou přesně vymezeny. Do první skupiny lze zařadit splaty, jejichž tvar je po dopadu na hladkou podložku téměř pravidelně kruhový, „koláčový“. Druhá skupina se vyznačuje značnou nepravidelností. Částice se po dopadu „rozstříkne“ a utvoří ostrůvky okolo místa dopadu. Tyto dva hlavní typy konečných tvarů splatů jsou často zkombinovány [10]. V současné době probíhají na řadě pracovišť práce na modelování, resp. vypracování jednoduché teorie dopadu a následného tuhnutí částice.

### *Plazma a jeho generování, využití pro depozici materiálů*

Plazma jako čtvrté skupenství hmoty je složeno z jednotlivých disociovaných molekul a ionizovaných atomů. K disociaci molekuly dochází v situaci, kdy je nárazová energie molekul větší než vazebná energie a molekula se rozštěpí. Plazma může být generováno několika různými způsoby. Pro depozici materiálů na povrch součástí se v průmyslu používá nejčastěji tří základních uspořádání: tzv. doutnavého výboje pro PVD procesy, proudícího plazmatu při plazmovém stříkání nebo plazmatu při metalurgickém navařování [16].

Při plazmovém stříkání lze plazma stabilizovat plynem či vodou. Většina hořáků komerčně využívaných pro žárové nástřiky plazmatem pracuje na principu plynové stabilizace (Ar, Ar-He). Tyto hořáky dosahují teplot okolo 15000  $^{\circ}\text{C}$  a jsou schopny deponovat 6 - 10 kg materiálu za hodinu. Dlouhodobý výzkum v ÚFP AV ČR v oblasti vodou stabilizovaného plazmatu umožnil uvést plazmatron s vodní stabilizací do stadia, kdy jej lze využívat pro nástřiky širokého spektra materiálů. Mnohé z těchto materiálů jsou pro žárové stříkání klasickými způsoby použitelné jen za velmi specifických podmínek či vůbec. Jedná se zejména o materiály na keramické bázi typu silikátů, titaničitanů, popř. korundu, dále pak horniny a minerály tvořené soustavami oxidů.



| druh oblouku                           | výhody                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | nevýhody                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Kapalinou stabilizovaný oblouk (WSP)   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Vysoký výkon, vysoká hustota energie</li> <li>• Vysoká <i>velikost</i> natavení prášku (kg/kW.h)</li> <li>• Laciná a snadná manipulace s vodou</li> <li>• Systém s jedním médiem</li> <li>• Přítomnost atomického H a O v plazmatu</li> <li>• Možnost použití méně kvalitních prášků.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Složitá mechanická konstrukce</li> <li>• Složitě zapalování</li> <li>• Eroze elektrod =&gt; <ul style="list-style-type: none"> <li>- přerušení procesu</li> <li>- možnost znečištění nástřiku</li> </ul> </li> <li>• nižší stabilita hoření způsobená pohybem elektrody a vodního víru</li> <li>• nižší účinnost</li> </ul> |
| Plynem stabilizovaný oblouk (APS, VPS) | <ul style="list-style-type: none"> <li>• jednoduchá mechanická konstrukce</li> <li>• jednoduché zapalování</li> <li>• dlouhá životnost elektrod</li> <li>• vyšší účinnost</li> </ul>                                                                                                                                                      | <ul style="list-style-type: none"> <li>• drahé plazmové plyny</li> <li>• systém dvou médií (chlazení a stabilizace)</li> <li>• nízký výkon odtavení (kg/kW.h)</li> <li>• vysoká kvalita prášků pro depozici</li> </ul>                                                                                                                                               |

**Tabulka 2:** Porovnání základních vlastností hořáků s plynovou a kapalinovou stabilizací [17]

Z údajů uvedených v Tab. 1 a 2 vyplývá vhodnost využití jednotlivých systémů v určitých oblastech.

*Kapalinou stabilizovaný hořák:* pro výrobu tlustých vrstev, depozici na velké plochy a výrobu samonosných prvků.

*Plynem stabilizovaný hořák:* pro vysoce kvalitní malé povrchy, použití speciálních nebo drahých prášků

### Plazmatron WSP® PAL 160

Žárově nastříkané materiály, které jsou předmětem této práce, byly ve většině případů zhotoveny pomocí unikátního plazmatronu s Gerdienovým obloukem [18]. Elektrický oblouk stabilizovaný vodním vírem byl poprvé popsán před více než 70 lety pracovníky fy Siemens (Gerdien, Lotz) [19]. Experimentální výzkum byl prováděn v 50. letech, kdy byly popsány základní elektrické veličiny a zkoumán vliv délky a průměru stabilizačního kanálu oblouku [20], [21]. První použití oblouku s kapalinovou stabilizací pro plazmové stříkání bylo popsáno v roce 1962 [22]. V roce 1968 byl vodou stabilizovaný oblouk použit pro plazmové stříkání a řezání [23].

Vlastní hořák (Obr. 1) stabilizovaný vodou se skládá z tělesa hořáku s komorou, do které je v tangenciálním směru vhnána pod tlakem voda tvořící vodní vír. Uprostřed kanálu utvořeného vířící vodou hoří elektrický oblouk mezi uhlíkovou katodou a rotační, ocelovou nebo měděnou anodou. Oblouk je od stěn komory izolován parní vrstvou a vodou. Přetlak vznikající intenzivním vypařováním v obloukové komoře vypuzuje plazma výstupní tryskou. V podávací vzdálenosti je do proudu plazmatu proudem nosného plynu (Ar, vzduch) přiváděn přídavný materiál ve formě prášku. Ten je v proudu plazmatu nataven, urychlen a po dopadu tvoří na substrátu vrstvu složenou ze splatek, nástřik.

## 1.2. VYBRANÉ NÁSTŘIKOVÉ MATERIÁLY

V dalších kapitolách jsou popsány některé vybrané materiály. Jejich volba nebyla náhodná. Oxid hliníku (alumina) je nejčastěji používaný materiál pro WSP<sup>®</sup> pro svou dostupnost a nízkou cenu. Na pracovišti existuje velké množství dokumentace o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a tento materiál slouží často jako referenční. Vzhledem k výhodám WSP je výzkum v ÚFP zaměřen na netradiční materiály s nízkou cenou, dobře dostupné, jejichž vybrané vlastnosti by mohly nahradit některé drahé materiály (např.  $\text{ZrO}_2$ , apod.). Systematická pozornost je věnována již několik let skupině silikátů a dále začíná výzkum v oblasti perovskitů.

### 1.2.1. $\text{Al}_2\text{O}_3$ (oxid hlinitý)

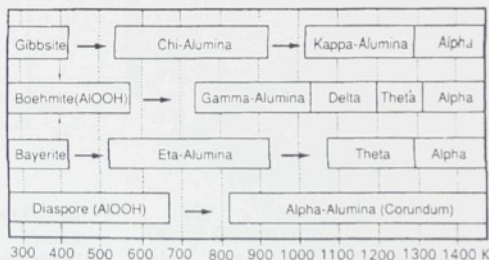
$\text{Al}_2\text{O}_3$  je materiál vyráběný převážně synteticky, ale vyskytuje se i v přírodě. V přírodě se vyskytuje jako minerál korund (tj.  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Surovinou pro výrobu čistého oxidu hlinitého jsou bauxity, směsi hydroxidů hlinitých s podílem jednotlivých složek podle lokality a znečištěné zejména  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Výrobní postup se nazývá Bayerův a spočívá v louhování bauxitu horkým roztokem NaOH, ochlazení se vznikem hlinitanu sodného a kalcinací při asi 1200 °C. Kalcinací se převede surovina na  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Na teplotě kalcinace závisí i vlastnosti různých druhů  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a s jejím zvyšováním se snižuje rozptyl vlastností výrobku. Pro vysokoteplotní aplikace se používá zpracování na teploty blízké se 2000 °C. Tento postup poskytuje  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s obsahem nečistot obvykle několik desetin procenta  $\text{Na}_2\text{O}$ , pod 0,1 %  $\text{SiO}_2$  a ostatní netěkavé nečistoty do 0,03 % [24].

Podle starších pramenů vzniká dehydratací hydroxidů modifikace  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , která je kubická a má hustotu 3,5 až 3,6 g.cm<sup>-3</sup>. Při 1100 °C až 1200 °C přechází v trigonální  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  o hustotě 4,0 g.cm<sup>-3</sup>, který je stálý od normální teploty až po teplotu tání ( $2054 \pm 6$  °C). Zpětný přechod na  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  nenastává,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  je metastabilní fází v celém rozsahu teplot. Z taveniny se tvoří jen při velmi rychlém přechlazení, jinak vzniká přímo  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Sled přeměn po odvodnění hydroxidů je však složitější a tzv.  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  představuje vlastně početnou skupinu strukturně příbuzných forem. V zásadě je možno tyto modifikace rozdělit do dvou skupin. První zahrnuje  $\eta$ ,  $\chi$ ,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Tyto formy vznikají při nízkých teplotách (250 - 500 °C) a obsahují určité množství vody (až 2 %) nebo jiných stabilizujících látek. Modifikace  $\delta$ ,  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  se tvoří při 800 až 1000 °C a obsahují pouze nepatrné množství stabilizujících příměsí [24], [25].

Z praktických důvodů lze tuto skupinu nazývat  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [24]. Ucelený pohled na transformace základních surovin podává schéma na Obr. 3 a Obr. 4 [25]. V této práci [25] jsou také uvedena hlavní krystalografická data jednotlivých modifikací  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Produkty vznikající během těchto přeměn mohou mít trojrozměrnou podobnost svých struktur. Tento jev se nazývá *topotaxe* a jeho důsledkem je zachování vnějšího tvaru, který se pak nazývá *pseudomorfni*.

Výpalem velmi čistého  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lze získat keramiku s hustotou blízké se teoretické. Její světelná propustnost je 90 až 94 %. [26], [27]. Snaha o zvýšení hustoty a stejnoměrnosti zrna a tím i lepších vlastností spékané keramiky vede k hledání nových principů, spočívajících



Obr. 3: Transformace výchozích materiálů pro  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [25]



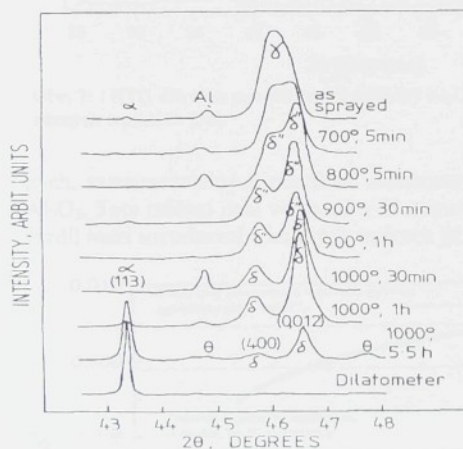
např. ve změnách v tepelném zpracování [28], nebo ve zpracování prášků o velikosti zrna cca 10 - 20nm [29].

Zpracováním velmi jemné suroviny o velikosti zrn nejvýše 0,3  $\mu\text{m}$  při hutnosti za syrova minimálně 58 %, lze dokonale slinutou korundovou keramiku získat již při výpalu na 1450 °C. Stručný přehled vlastností korundové keramiky je uveden v Tab.3.

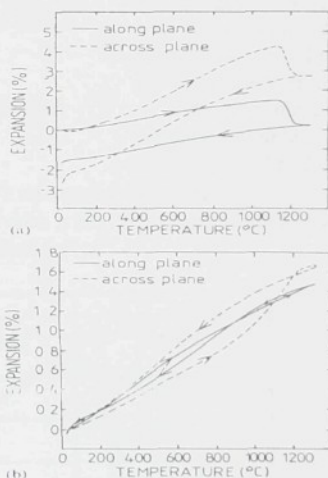
| Obsah $\text{Al}_2\text{O}_3$ [% hm]                              | 85 - 95  | nad 95   | 99,5 |
|-------------------------------------------------------------------|----------|----------|------|
| Objemová hmotnost [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]             | 2.6-3.3  | 2.6-3.3  | 3.98 |
| Stř. souč. teplotní. dél. rozt. [ $\text{K}^{-1} \cdot 10^{-6}$ ] | 5-6      | 5-6      | 5-6  |
| Tepelná vodivost [ $\text{WK}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ]         | 2,3-17,5 | 4,6-16,3 | -    |
| Žáruvzdornost [°C]                                                | 1790     | 1850     |      |

Tabulka 3: Vlastnosti slinuté korundové keramiky [26]

**Plazmový nástřik  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .** Průchod plazmovým proudem a děje při utváření stříkané vrstvy jsou natolik intenzivní a rychlé, že v deponovaném  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lze nalézt všechny jeho modifikace. Tato situace komplikuje přímé nasazení nástřiku při teplotách nad přibližně 1100 °C. Poměry při tuhnutí splatů a jejich další ovlivnění ohřevem nebo dopadem bylo popsáno v pracích [30],



Obr. 5: Tepelné zpracování stříkaného  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  na vzduchu při různých teplotách a časech. Vzorek z dilatometru byl ohříván rychlostí 5  $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$  na 1300°C v Ar a ochlazen stejnou rychlostí [33]

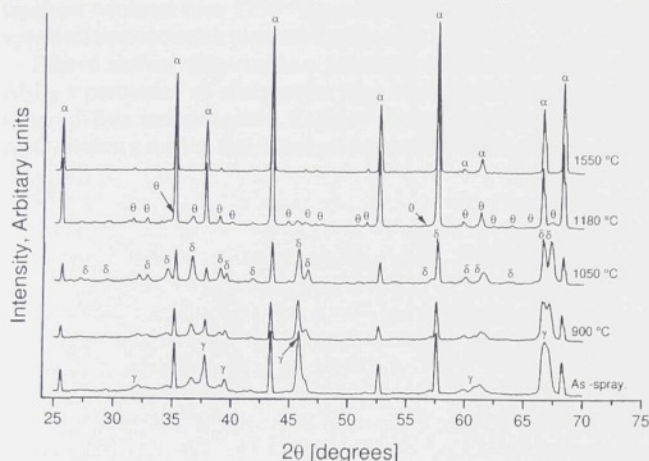


Obr. 4: Dilatometrická měření (a) –  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , (b) –  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  rovnoběžně a kolmo k rovině nástřiku [33]

[31], [32], [33], [34], [35]. Jednotlivé splaty tuhnou podle toho, zda je v nich obsažen zbytek alfa modifikace, či nikoliv. Jestliže je splat při průletu plazmatem dokonale roztaven, tuhne přednostně na gama modifikaci. Je-li ovšem splat nataven pouze zčásti, ať už vlivem letu po okraji plazmatu, či například díky velikosti částice, působí zbytek alfa modifikace jako nukleační zárodek pro další solidifikaci splatu na  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [32]. Takové tuhnutí nastává obvykle také tehdy, když je splat silnější než 10  $\mu\text{m}$  a podložka je předeřfátá na více než 1000 °C, nebo když je splat silnější než 20  $\mu\text{m}$  na chladné podložce [30]. Částice  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  jsou v tomto případě na příčném řezu nástřikem viditelné jako pravidelně okrouhlé, což potvrzuje, že při dopadu na podložku nebyly dostatečně protaveny. V práci [33] jsou publikovány poznatky o tvorbě nástřiku s převažujícím obsahem  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , resp.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

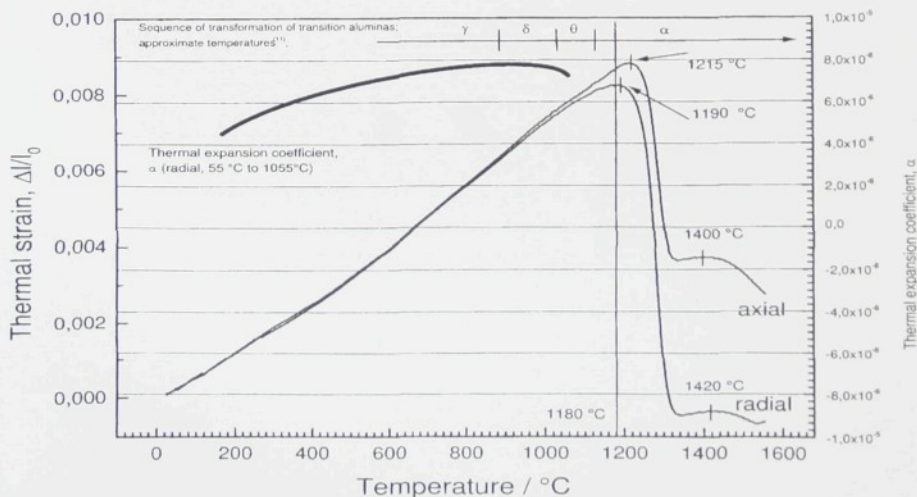


U obou těchto dvou typů nástřiku byly měřeny teplotní roztažnosti kolmo a ve směru střikání (Obr. 5) [34]. Ve strukturách nástřiku byla také identifikována fáze  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , která vzniká pouze při dodatečném ohřevu fáze  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nad teploty  $900^\circ\text{C}$ , po proběhnutém ztuhnutí splatu. [30]. Metastabilní fáze  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  transformuje na  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  a  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  dle vývoje difrakto gramu z (Obr. 4)



Obr. 7: : RTG difrakce pro plazmově stříkaný  $\text{Al}_2\text{O}_3$  žitý 12hod při různých teplotách [34].

kých, zaznamenatelných například dilatometrií (Obr. 7) na vzorku obsahujícím převážně  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Toto měření není ve shodě s dilatometrickou křivkou z Obr. 5, kde se projevil značný rozdíl mezi roztažností v kolmých směrech již od nejnižších teplot.



Obr. 6: Dilatometrie plazmově stříkaného  $\text{Al}_2\text{O}_3$  při rychlosti ohřevu  $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  na vzorcích odebraných z válcového nástřiku [34].

Nástřiky  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se pro svou dostatečnou tvrdost a přilnavost používají k ochraně kovových součástí před opotřebením abrazí. Plazmovým nástřikem plynem i vodou stabilizovaným hořákem lze deponovat jak čistý, tak technický  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s přídavkem  $\text{TiO}_2$ . Čistý  $\text{Al}_2\text{O}_3$  má lepší tepelnou odolnost (cca 1750 °C) než technický (cca 1500 °C). Oba typy lze pak použít na vytváření samonosných plazmou strikaných vrstev.

Fázové složení slinovaného a plazmově stříkaného  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a vyšší pórovitost nastříkaného  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v porovnání se slinovaným jsou základní rozdíly mezi keramikou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zhotovenou těmito dvěma technologiemi. Zatímco slinutá keramika obsahuje pouze  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , je nástřik  $\text{Al}_2\text{O}_3$  složen z mnoha fází, které při tepelné expozici prodělávají transformace.

## 1.2.2. Čedič

Basalt (čedič) je vyvřelá hornina černošedé až černé barvy. Čediče jsou třetihorního stáří a vznikly utužením gabrového magmatu na zemském povrchu. Z mineralogického hlediska jsou jejich podstatnou součástí plagioklasy (labradorit až anortit) a tmavé součásti – augit, čedičový amfibol a popř. olivín (olivinický čedič) [36].

Čedič vyniká mimořádnou odolností proti otěru (4násobná až 10násobná ve srovnání s ocelí při použití pro transport sypkých látek [24]), má vysokou chemickou odolnost (kromě kyseliny fluorovodíkové). Vyznačuje se též vysokou pevností v tlaku (přes 300 MPa) a tvrdostí. Jako další výhodné vlastnosti lze uvést také nízkou nasákavost, mrazuvzdornost, ekologickou a hygienickou nezávadnost [37]. Některé další vlastnosti jsou uvedeny v Tab. 4.

Čedič je výborným stavebním materiálem používaným již dlouhou dobu pro svou vysokou tvrdost a odolnost vůči povětrnostním vlivům. Čedič začíná tát při cca 1250 °C. První snahy o použití taveného čediče byly zaznamenány ve Francii asi před 50ti lety. Výrobky však byly velmi křehké a trpěly občasným samovolným praskáním [38].

Výroba taveného čediče probíhá podobně jako u ostatních slévarenských technologií natavením materiálu v peci při 1350 - 1400 °C a odlitím do pískové formy nebo kovové kokily. Vzhledem k velké strmosti viskozitní křivky nelze použít běžných sklářských postupů tvarování [24]. Trubky lze vyrábět metodou odstředivého lití. Při výrobě rekrystalizovaného čediče jsou výrobky podrobeny přesnému tepelnému zpracování, při kterém dochází k rekrystalizaci na pravidelnou jemnozrnnou strukturu s nízkou hladinou zbytkových pnutí [38]. Pro výrobu přesných a tvarově složitých součástí byla vyvinuta výroba slinutého čediče. Prášek taveného čediče se mísí s plastifikátorem a lisuje se. Výrobky se slinují v elektrické peci při 1120 – 1140 °C. Nejvhodnější chemické složení čedičové horniny je v [24] udáváno dle Tab. 5. Při nižším obsahu SiO<sub>2</sub> krystalizují čediče rychle a hrubozrnně, při vyšším pomalu a nerovnoměrně v celém průřezu. Jako primární se zpravidla vylučují krystaly magnetitu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, působící zároveň jako krystalizační zárodky [38].

Maximální pracovní teplota pro rekrystalizovaný čedič je 450 °C. Odolnost proti teplotním šokům je v [38] deklarována v rozsahu do 100 °C změny teploty bez vzniku trhlin.

|                                                                                      |         | tavený čedič [37]                         | rekrystalizovaný čedič [38]                                                          |
|--------------------------------------------------------------------------------------|---------|-------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Pevnost (MPa)                                                                        | V tlaku | 300 až 400 (DIN51067)                     | ≈460 minimum (4500 kg/cm <sup>2</sup> )<br>≈ 560 průměrně (5500 kg/cm <sup>2</sup> ) |
|                                                                                      | V ohybu | 45 (ČSN-EN 102)                           | ≈ 40 minimum<br>≈ 46 průměrně                                                        |
|                                                                                      | V tahu  | -                                         | ≈ 28 minimum<br>≈ 36 průměrně                                                        |
| Dovolená pracovní teplota [°C]                                                       |         | Max 450                                   | 450                                                                                  |
| Střední, součinitel lineární tepelné roztažnosti [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ] |         | 0 - 400 °C 9,0,<br>0 - 100 °C 8,0 (EN103) | 7,5 - 8,0                                                                            |
| Tepelná vodivost [W.m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]                                |         | 1,9 - 2, 2<br>(ČSN-EN993-14)              | -                                                                                    |
| Nasákavost                                                                           |         | 0 % (DIN 51056)                           | Do 0,15 % hmotnosti                                                                  |
| Tvrdost (Mohsova stupnice)                                                           |         | min. 8. stupeň                            | -                                                                                    |

Tabulka 4: Vybrané vlastnosti tavených a rekrystalizovaných čedičů



Tavený čedič je za studena prakticky stálý v prostředí zásad a solí. Nerozrušují jej ani nejsilnější anorganické kyseliny mimo kyselinu fluorovodíkovou. Podle ISO 8890 je

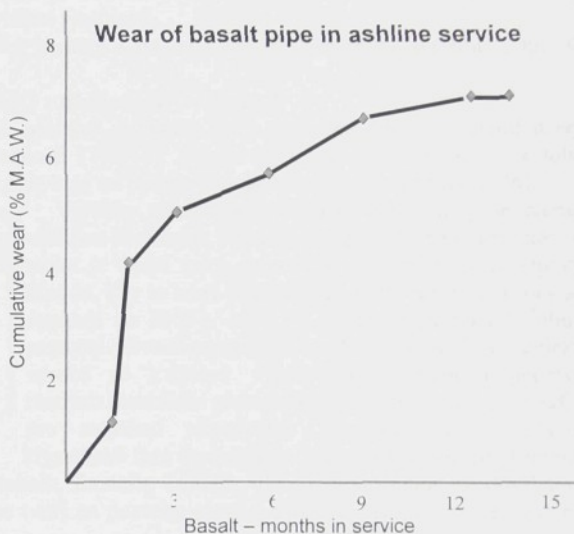
- Kyselinovzdornost 90 % [37].
- Louhovzdornost 98 % [37].

| Optimální složení čedičové horniny |                  |                                |                                |       |        |         |                  |                                    |
|------------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|--------|---------|------------------|------------------------------------|
|                                    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO   | MgO    | CaO     | TiO <sub>2</sub> | Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O |
| Obsah[Hm. %]                       | 43,5-47          | 11 – 13                        | 4 - 7                          | 5 – 8 | 8 – 11 | 10 – 12 | 2 – 3,5          | 3 – 5,5                            |

Tabulka 5: Doporučené složení pro tavený čedič [24]

Hustota odstředivě litého čediče se pohybuje mezi 2,854 až 2,926 g.cm<sup>-3</sup> k obvodu v radiálním směru. Gradient vlastností takto vyrobených výrobků se projevil i na diagramu opotřebení potrubí na Obr. 8. Opotřebení strmě narůstalo během prvních 3 měsíčních kontrol, aby pak, po opotřebení méně hustých vrstev, postupovalo jen mírně. Katalogová hodnota hustoty čediče dodávaného od fy Eutit je 2,9 – 3,0 g.cm<sup>-3</sup>.

Čedič je vyráběn ve formě dlaždic, trubek, nebo půlkruhových segmentů. Dlaždice se vyrábějí v tloušťce 32 mm, pro případy velmi těžkého namáhání až 75 mm. Odstředivě lité trubky mají sílu stěny 19 mm.



Obr. 8: Opotřebení čedičového potrubí pro dopravu popílku [38]

| Materiál                         | Otěruvzdornost |
|----------------------------------|----------------|
| Surový čedič                     | 730-909        |
| Litý čedič, amorfni              | 757-806        |
| Litý čedič, krystalizovaný       | 1587-2700      |
| Sintrovaný čedič                 | 2222-2940      |
| Tabulové sklo, mechanicky tažené | 609            |
| Optické sklo                     | 299-735        |
| Spec. tvrdé sklo                 | 892            |
| Kamenina                         | 862            |
| Tvrký porcelán                   | 1369           |
| Sintrovaný korund                | 5000           |

Tabulka 6: Porovnání odolnosti opotřebení některých nekovových materiálů. Měření otěrůvzdornosti při zatížení 4,5 kg, moký brusný papír No.60, dráha 500 mm, rychlost 48 m.min<sup>-1</sup>[38]

Obklady a čedičová potrubí se s úspěchem využívají tam, kde dochází zároveň ke korozivnímu a erozivnímu opotřebení. Například v potrubí pro vedení popílku, maltových nebo jiných směsí [38]. Porovnání některých materiálů z hlediska odolnosti opotřebení je uvedeno v Tab. 6.

Materiál typu čediče nebyl podle dostupných literárních pramenů dosud plazmově stříkán na jiných pracovištích než v ÚFP.

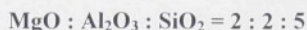
## 1.2.3. Cordierit

Tento minerál se nazývá po francouzském geologovi P. L. Cordierovi (1777-1867). Příbuzným minerálem se stejným chemickým složením je iolit. Další známý název je dichroit. Pro ozdobnou formu tohoto minerálu se díky jeho jasně modré barvě také používá název "vodní safír" [36].

Cordierit je minerálem skupiny  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . V přírodě se vyskytuje v blízkosti křemene, andaluzitu, sillmanitu, biotitu, spinelu, případně korundu.

V soustavě  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  zaujímá cordieritová keramika v ternárním diagramu místo dle Obr. 9 [24] a tvoří spolu se steatitovou a forsteritovou keramikou hlavní technicky využívané komponenty této soustavy. Kromě dobré elektrické izolační schopnosti mají keramiky tohoto systému další zvláštní vlastnosti.

V průmyslu se běžně používá keramika na bázi tohoto ternárního systému (Obr. 9) v poměru



a to pro svou vysokou tepelnou odolnost, odolnost proti tepelným šokům a velmi nízký koeficient lineární teplotní roztažnosti (Tab. 7). Vyrábí se v různých čistotách a z toho vyplývá barva keramiky, která se pohybuje od bílé po žlutohnědou až tmavě hnědou [26].

| Interval teploty<br>/ °C | TEC [K <sup>-1</sup> ] |
|--------------------------|------------------------|
| 20-100                   | $0,80 \cdot 10^{-6}$   |
| 20-200                   | $1,24 \cdot 10^{-6}$   |
| 20-400                   | $1,56 \cdot 10^{-6}$   |
| 20-600                   | $1,88 \cdot 10^{-6}$   |
| 20-800                   | $2,10 \cdot 10^{-6}$   |

Tabulka 7: Součinitel střední  
délkové roztažnosti

Výrobky sintrované cordieritové keramiky se tvarují většinou lisováním, případně tažením. Vypalovací interval teplot je velmi úzký, protože se pohybuje blízko teploty liquidu, kde se tvoří velké množství taveniny. Výrobky se vypalují na 1300 - 1430 °C. Může dojít i k lokálnímu natavení vlivem nepatrného rozdílu teploty. V keramické výrobě se k úpravě vypalovacích vlastností používá různých kombinací surovin, nebo se přidává živce či  $\text{ZrO}_2$  pro rozšíření slinovacího intervalu. Kromě hlavní krystalické fáze cordieritu mohou být v keramice přítomny

i další, např. mullit, spinel, cristobalit, forsterit, enstatit. Vhodným složením lze dosáhnout samoglazovatelnosti, jevu, kdy se tvoří na povrchu glazura z vlastní taveniny, vytěsněné na povrch.

Slinutá cordieritová keramika se používá na mechanicky namáhané součásti v elektrotechnice, případně na topné desky, nosiče topných spirál atp. Výrobky z cordieritové keramiky byly také známy pod označením Pyrostat, případně Pyroceram (code 9606) [39].

Cordierit krystalizuje v rhombické, pseudohexagonální soustavě, má hustotu  $2,53 \text{ g.cm}^{-3}$ , teplotu tání 1470 °C (1471 °C dle [40]) a střední koeficient lineární teplotní roztažnosti  $\alpha = 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  v teplotním rozsahu 25 - 700 °C. Podle [39] je  $\alpha = 4,72 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pro 25 - 870 °C. Teplota měknutí cordieritu je 1000 - 1370 °C a maximální pracovní teplota 700 - 800 °C [24].

Modifikace  $\alpha$  je rhombická a vyznačuje se záporným koeficientem  $\alpha$  ve směru osy c při teplotách do 200 °C. Chemické složení synteticky připraveného cordieritu se může pohybovat v rozmezí poměrů 2:2:5 až 2:1:10. Podle obsahu  $\text{SiO}_2$  ve vsázce se mění složení základní krystalické fáze. S rostoucím obsahem  $\text{SiO}_2$  v krystalech roste také teplotní roztažnost.

Cordierit je také stěžejní krystalickou fází při přípravě skelně krystalických materiálů [39] podle ternárního diagramu systému z Obr. 9. Polykrystalické materiály na bázi tohoto systému mohou obsahovat další stabilní krystalické fáze jako enstatit ( $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ), forsterit ( $2 \text{ MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ), spinel ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ), mullit ( $3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ) aj. Z metastabilních krystalických fází se při krystalizaci těchto materiálů uplatňují především pevné roztoky  $\beta$ -křemene, Mg-petalitu, případně Mg-osumilitu. Pevné roztoky  $\beta$ -křemene jsou natěsnané



struktury  $\beta$ -křemene, vznikající substitucí  $2\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{Al}^{3+}$ , označované ve starší literatuře jako  $\mu$ -cordierit. Pro výchozí složení skel kolem 70–75 % hmot.  $\text{SiO}_2$  a vyšších teplotách krystalizace vznikají anomální pevné roztoky křemene, které si na rozdíl od metastabilních neuchovávají vysokoteplotní strukturu při ochlazení na pokojovou teplotu [39].

Pro zajištění objemové krystalizace se používají nukleátory  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , nebo jejich směsi. Vybrané vlastnosti některých skelně krystalických materiálů s hlavní složkou cordieritem jsou uvedeny v [39]. Jedná se o materiály tepelně zpracované, s přídavkem  $\text{TiO}_2$ , případně  $\text{Li}_2\text{O}$ , obsahující mimo cordieritu rutil, cristobalit a fázi  $\text{MgO} \cdot 2\text{TiO}_2$ . Tyto materiály se vyznačují nízkým koeficientem  $\alpha_{20-300\text{ }^\circ\text{C}}$  pohybujícím se mezi hodnotami  $1,41$  až  $2,15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pro obsahy  $\text{SiO}_2$  do 50 %. Materiál s 58,1 %  $\text{SiO}_2$  má  $\alpha_{20-300\text{ }^\circ\text{C}} = 6,33 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

### Tepelně zabarvené

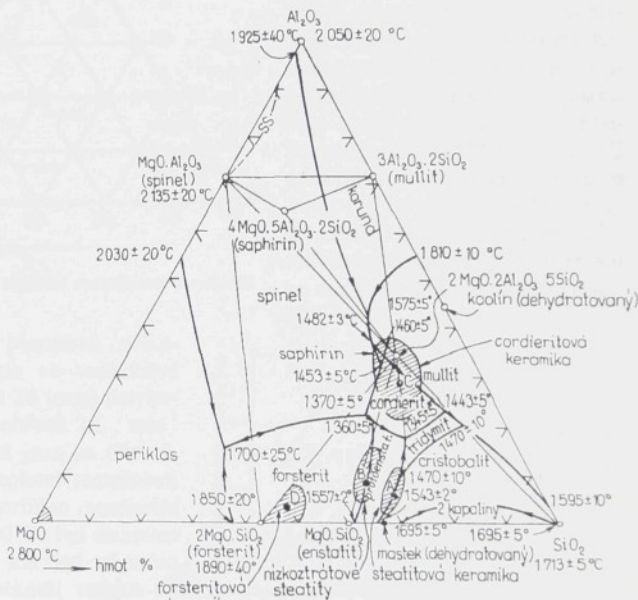
děje v cordieritu. Krystalizace amorfního cordieritu probíhá při teplotách, které závisí na chemickém složení [41]. Vzorky v práci [41] obsahovaly přídavek cca 1,5 %  $\text{CaO}$ , 7; 8,2; 5,3; 10,28 %  $\text{TiO}_2$  a základní složky v množství blízkém stechiometrickému poměru. Vzorky cordieritu byly vyrobeny z roztavených homogenizovaných surovin drcením, mísením a spékáním. Krystalizace byla zjišťována termální analýzou a pro vzorek s obsahem 1,7 hm %  $\text{CaO}$  činí 1028,09 °C. Je však nutné poznamenat, že se jedná o teplotu „maximum crystallization“, což je vrchol piku

na křívce DTA, nikoliv počátek krystalizace. Nejnižší teplotu vrcholu piku prokázal vzorek s nejvíce (10,28 %  $\text{TiO}_2$  a 1,48 %  $\text{CaO}$ ) %  $\text{TiO}_2$  a to 974,84 °C.  $\text{TiO}_2$  působí jako krystalizační zadržky.

**Dilatometrické chování:** termodilatometrickým měřením byly stanoveny významné teploty amorfního cordieritu [41] a koeficienty  $\alpha$ . Transformační teplota a teplota měknutí se pohybovaly v rozmezí 682 až 728 °C resp. 707 až 766 °C. Teplotní roztažnost byla stanovena mezi  $3,6$  a  $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pro teploty 20 až 300 °C.

U částečně krystalického cordieritu se v rozsahu do 300 °C projevila záporná hodnota  $\alpha$ , která byla stanovena do 800 °C při rychlosti ohřevu  $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  [41]. Závislost koeficientu  $\alpha$  na chemickém složení je na Obr. 10 [43].

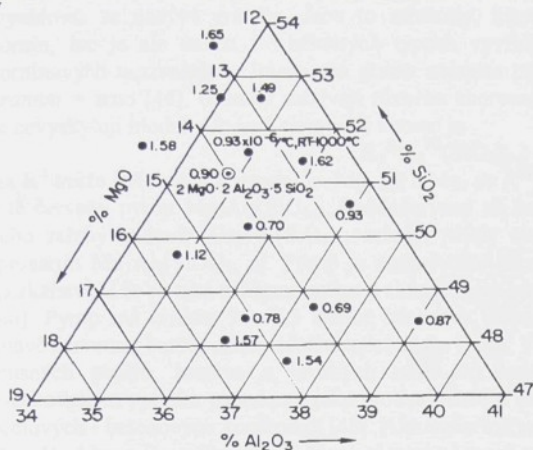
**Fázové složení** bylo stanoveno RTG difrakcí. Bylo zjištěno, že přídavek nukleačních přísad ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}$ ) způsobil snížení krystalizační teploty a snížením aktivační energie zvýšil poměr krystalického cordieritu k amorfnímu [41].



Obr. 9: Fázový diagram soustavy  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (podle Kingreyho)



**Plazmově stříkaný cordierit** byl studován v [40], [42], [44] a [45]. V [40], [45], bylo zjištěno, že plazmově stříkaný cordierit o složení 17,9 %  $\text{MgO}$ , 31,2 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 50,2 %  $\text{SiO}_2$  a 0,7 % nečistot, má plně amorfni strukturu. Amorfni byl i cordierit z práce [44]. V plazmově stříkaném cordieritu kapalinou stabilizovaným hořákem z [42] byly nalezeny stopy

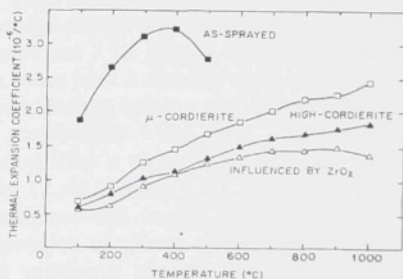


Obr. 10: Koeficienty lineární teplotní roztažnosti v systému  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  [43]

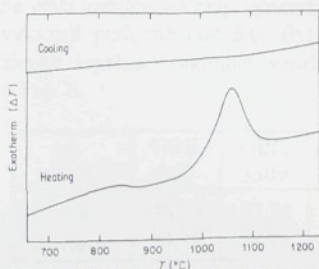
Dilatometrické chování plazmově stříkaného cordieritu bylo měřeno ve vzduchové atmosféře na vzorku  $1 \times 5 \times 16$  (mm) dotykovým dilatometrem rychlostí ohřevu  $7\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$  [76]. Výsledky tohoto měření jsou na Obr. 4. Střední součinitel lineární teplotní roztažnosti plazmově nastříkaného amorfniho cordieritu v teplotním rozsahu  $25 - 400^\circ\text{C}$  byl stanoven na  $3,21 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ . Tento test byl ukončen vzhledem k počínajícímu měknutí vzorku od  $400^\circ\text{C}$ . Dále byly stanoveny hodnoty  $\alpha$  pro a horní cordierit získané žiháním na  $1000$ , resp.  $1100^\circ\text{C}$ . Koeficient  $\alpha$  pro teplotní rozsah  $25 -$

krystalického cordieritu i jiných, neidentifikovaných krystalických fází. Termická analýza takto deponovaného cordieritu ani měření teplotní roztažnosti nebyly dosud prováděny.

Postup krystalizace zjišťovaný v [45] na cordieritu stříkaném plynem stabilizovaným hořákem termální analýzou začíná tvorbou  $\mu$ -cordieritu při cca  $840^\circ\text{C}$  a pokračuje transformací na horní cordierit při teplotách  $980 - 1120^\circ\text{C}$  s maximem exotermického píku na  $1060^\circ\text{C}$ . Při ochlazování z  $1350^\circ\text{C}$  nebyl na křivce DTA zjištěn pik, který by poukazoval na metastabilitu  $\mu$ -cordieritu (Obr. 12).



Obr. 11: Dilatometrické měření - plazmově deponovaného cordieritu [44]



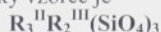
Obr. 12: DTA plazmově stříkaného cordieritu [45]

$1000^\circ\text{C}$  je  $2,43 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$  pro  $\mu$ -cordierit a  $1,84$  pro horní cordierit. Podobné hodnoty platí i pro cordieritovou keramiku vyrobenou jinými technologiemi. Např.:  $\alpha_{24-800^\circ\text{C}}$  pro  $\mu$ -cordierit a horní cordierit vyrobené slinováním je  $1,37 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$  a  $2,47 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ . Tyto hodnoty se nijak zvlášť neliší od hodnot plazmově stříkaného cordieritu [44].

Dalšími plazmově stříkanými materiály ze systému  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  se zabývá práce [40]. (forsterit a spinel). Tyto materiály byly deponovány plynem stabilizovaným hořákem. Zatímco spinel byl plně krystalický, nástřík forsteritu měl strukturu složenou z amorfni i krystalické fáze.

## 1.2.4. Granáty

Početná skupina křemičitanů s podobnými vlastnostmi, z níž všechny krystalují v soustavě křehlové, se nazývá granáty. Jsou to minerály, které bývají součástí metamorfovaných hornin, lze je ale nalézt i v některých typech vyvřelin i v úlomkovitých sedimentech a horninových usazeninách. Jméno má granát nejspíše pro svůj izometrický tvar z latinského *granum* = zrno [46]. Granáty nabývají různého zbarvení, většinou jsou hnědočervené, nikdy se nevyskytují modré. Obecný chemický vzorec je



za  $R^{II}$  může být dosazen prvek Ca, Mg, Fe a Mn, za  $R^{III}$  prvek Al, Fe a Cr [36]. Odrůdy jsou sytě červený pyrop  $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$ , hnědočervený až hnědý almandin  $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$ , hnědý nebo zelený andradit  $Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$ , zelený, někdy čirý, grossular  $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ , žlutavý spessartin  $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$ , aj. Pyrop je známý také jako český granát a je hojně užíván ve šperkařství. Zde se také můžeme setkat s almandinem pod jeho názvem orientální granát [47], [46]. Pyrop má tvrdost 7 – 7,5 stupně Mohsovy stupnice a charakteristickou červenou až tmavě červenou barvu, někdy přecházející až do černé. Ve využití almandinu převládá výroba brusných papírů, brusiva a brusných nástrojů. Používá se jako abrazivo pro řezání vysokotlakým vodním paprskem, jako protiskluzové a oteřuvzdorné povrchy, pro otryskávání ocelových i betonových konstrukcí [48]. Almandin má ze skupiny granátů nejvyšší tvrdost (8. stupeň). Almandin může být na činné plochy nástrojů nanesen také technologií plazmového stříkání [49].

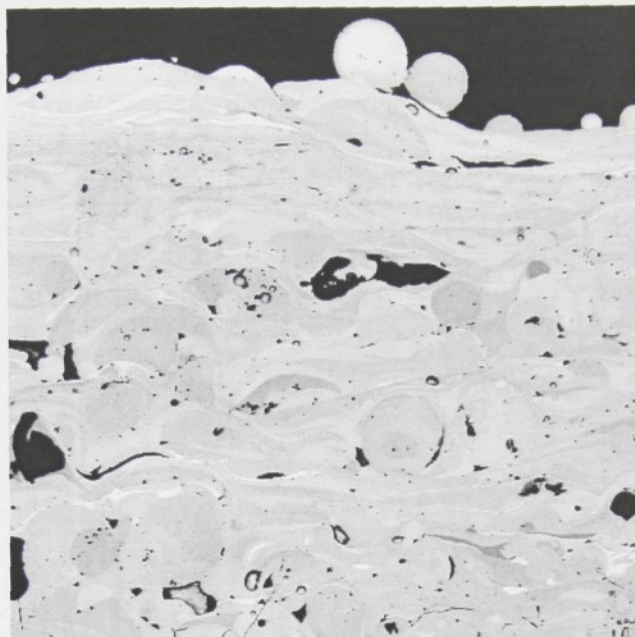
Pro granáty typu almandinů označené GBK a GBM podle místa naleziště udává výrobce teploty tání 1320 °C (GBM) a 1310 °C (GBK) [49]. Obsah volného  $SiO_2$  je pod 1 %, z hygienického hlediska je tedy fibrogenita granátového prachu přípustná. Plazmové nástřiky granátů v určitých případech vykázaly porozitu menší než 2 %. Příčinu takto nízké porozity lze hledat v kruhovitém, pro nástřiky neobvyklém, tvaru pórů a skelném stavu nástřiku [47]. Póry jsou navíc malé a nepropojené, což je výhodné z hlediska ochrany proti korozi (Obr. 13).

Dilatometrická měření na nástřicích granátů studovaných v této práci byla provedena v ÚSK VŠCHT [51]. Měřeny byly dilatometrické veličiny a viskozita na vzorcích tepelně nezpracovaných i na vzorcích vychlazených. Postup TZ viz kapitola 3.2.2. Prokázalo se, že u stejného typu granátového složení pro tepelně nezpracované vzorky je střední součinitel délkové teplotní roztažnosti nižší u vzorků připravených nástřikem z větší vzdálenosti. Na dilatometrickou transformační teplotu ( $t_g$ ) neměla vzdálenost nástřiku vliv. Dilatometrická teplota měknutí ( $t_d$ ) zůstala konstantní pro vzorek GBM, pro GBK byla  $t_d$  u vzorku připraveného nástřikem z menší vzdálenosti o cca 20 °C vyšší. Pro vzorky tepelně zpracované, vychlazené, platí obdobné závěry jako pro nezpracované s tím, že vzorky stříkané na větší vzdálenosti mají výrazněji nižší hodnoty koeficientu teplotní roztažnosti. Teploty  $t_g$ ,  $t_d$  vykazují podobné chování. Bylo konstatováno, že se vzrůstající vzdáleností nástřiku lze zlepšit tepelnou odolnost vzorku i ovlivnit viskozitu. Některé hodnoty  $\alpha$  jsou shrnuty v Tab. 8.

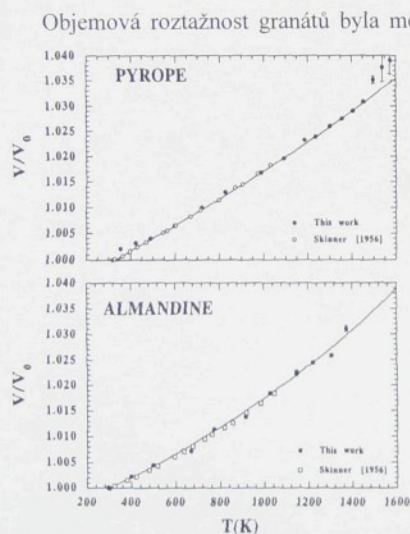
| $\alpha$<br>· 10 <sup>-7</sup> [K <sup>-1</sup> ] | GBK<br>350 | GBK<br>350v | GBK<br>450 | GBK<br>450v | GBM<br>350 | GBM<br>350v | GBM<br>450 | GBM<br>450v |
|---------------------------------------------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| $\alpha_{20-100\text{ °C}}$                       | 48,24      | 50,74       | 45,76      | 47,26       | 45,24      | 47,51       | 45,51      | 45,27       |
| $\alpha_{20-400\text{ °C}}$                       | 53,36      | 58,05       | 53,00      | 57,16       | 53,89      | 59,16       | 52,48      | 56,06       |

Tabulka 8: Dilatometrické hodnoty granátů almandinového typu [51]





Obr. 14: Příčný řez nástřikem granátu GBM (stříkací vzdálenost SD=350mm, zvětšeno 100x, SEM).



Obr. 13: Teplotní objemová roztažnost přírodního pyropu a almandinu, kde  $V_0$  je objem při pokojové teplotě. Chyby jsou menší než velikost symbolů [52].

Objemová roztažnost granátů byla měřena v [52]. Měření byla provedena na přírodním pyropu a almandinu do 1630 a 1370 K. Chemické složení vzorků zjištěné mikrosoneodou je v Tab. 9. Při teplotě 1400 K má pyrop koeficient teplotní roztažnosti  $3,0 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$ , almandin  $3,3 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$  a jejich průběh je na Obr. 14 (objemová teplotní roztažnost). Jak je vidět z Obr. 14, průběh teplotní roztažnosti je v celém měřeném rozsahu plynulý až do teploty rozkladu. Pyrop se rozkládá při teplotách okolo 1500 K na korund a enstatit, almandin se začíná rozkládat při 1300 K oxidací Fe s tvorbou hematitu, silimanitu a křemene nebo kristobalitu, což bylo potvrzeno výpočty [53]. Rozkladná reakce je ukončena při 1435 K, kde byly zaznamenány pouze tři slabé odrazy almandinu. Pro čistý almandin je udávána teplota liquidu 1590 K [54]. Nečistoty ve vzorku snižují teplotu liquidu s tím, že oxidace může mít opačný efekt vzhledem k produktům oxidace. Částečné natavování nebylo pozorováno do teploty 1435 K, natavené fáze ale byly pozorovány při 1600 K během předběžných experimentů.



Vzorek granátu složený z 72,6 % pyropu, 15,7 % almandinu, 0,7 % spessartinu, 0,6 % grossularu, 4,3 % andraditu a 6,1 % uvarovitu (mol %) o hustotě  $3,705 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  byl podroben analýze elasticity a dilatometrickému měření v [55]. Hodnoty koeficientu teplotní roztažnosti byly sledovány do teploty cca 1000 K. Závislost teplotní roztažnosti je plynulá, stejně jako v [52]. Nástřík granátu GBK byl úspěšně aplikován na činnou plochu pilníku GRADECOR. Jako podklad byl využit pilník z nástrojové oceli. Vlastnostmi se tento druh pilníku pohybuje

na přechodu mezi ocelovým pilníkem a rašplí. Jeho využití je především v obrábění měkkých materiálů [47]. Využití vrstvy pyropu nanesené plazmovým nástříkem v technické praxi nebylo v dostupné literatuře nalezeno. Podobně je tomu v případě almandinu, jehož technické využití je soustředěno na brusné nástroje.

|           | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO   | FeO   |
|-----------|------------------|--------------------------------|------|-------|-------|
| Pyrop     | 45,70            | 24,59                          | 0,12 | 28,02 | 0,69  |
| Almandin* | 37,01            | 20,80                          | 1,00 | 2,80  | 36,91 |

Tabulka 9: Chemické složení zkoumaných granátů (hmot. %).

\* 1,74 %MnO, a méně než 0,1 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a TiO<sub>2</sub>. [51]

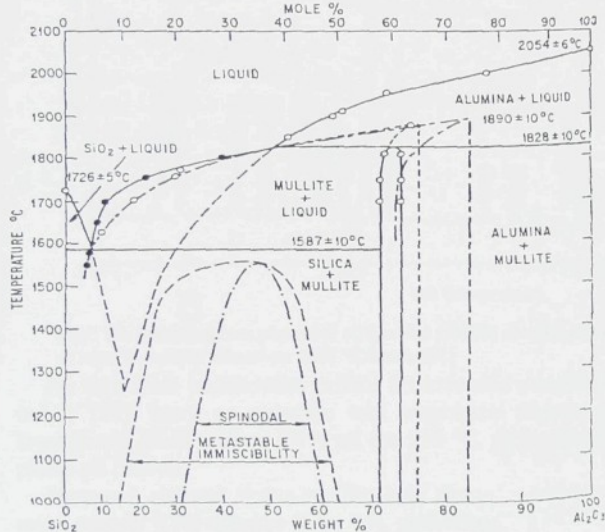
## 1.2.5. Mullit

Minerál mullit je nazván podle místa naleziště na skotském ostrově Isle of Mull. Poprvé byl popsán v r. 1924. Chemický vzorec je



Jeho krystalická struktura byla ověřena v [56]. Jde o jedinou chemickou sloučeninu v soustavě  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{SiO}_2$ . Základní surovinu pro výrobu mullitové keramiky, prášek, lze vyrobit několika způsoby [57], [58].

Hustoty  $3,01 \pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}$  bylo dosaženo sintrováním komerčně dodávaného prášku mletého na  $0,8 \mu\text{m}$  na  $1630^\circ\text{C}/4 \text{ hod.}$  [59]. Při teoretickém složení obsahuje 71,80 hmot. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Mullit taje při  $2054^\circ\text{C}$  (Aksay a Pask 1974), za metastabilních podmínek při cca  $1890^\circ\text{C}$ . [24], [59]. Viz Obr. 15.



Obr. 15: Rovnovážný binární diagram  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  [59]

$\text{Al}_2\text{O}_3$  lze získat podíl 72 hmot. %, příslušející mullitu. Žárovzdornost, při použití čistého syntetického mullitu je  $1770 - 1850^\circ\text{C}$  při vypalovací teplotě  $1500 - 1600^\circ\text{C}$  [24]. Pro tavení mullitu je udávána komerční hodnota  $1900^\circ\text{C}$  [62] při měrné hm.  $3,14 \text{ g.cm}^{-3}$ .

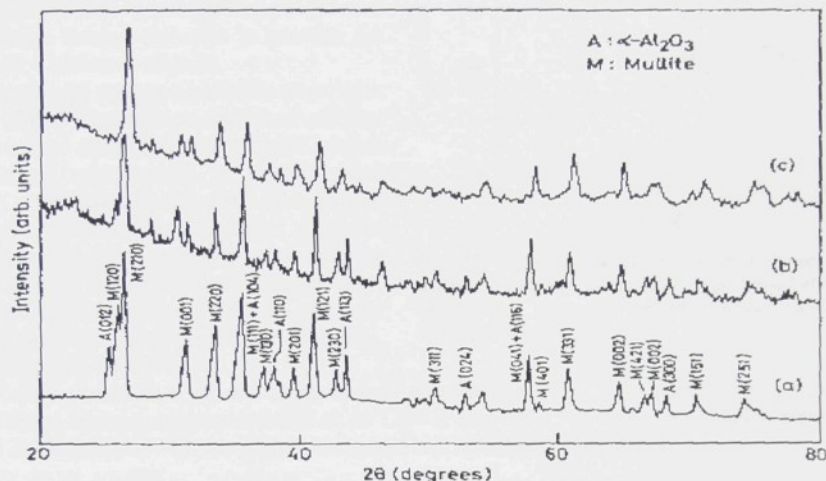
Mullit sintrovaný při teplotách nad  $1000^\circ\text{C}$  byl zkoumán na vzorcích zhotovených metodou sol-gel a reakcí v tuhé fázi [60]. Pro měření teplotní roztažnosti (do  $1000^\circ\text{C}$ ) Guinierovou RTG difrakcí [61] byly použity vzorky sintrované a následně zbavené skelných fází směsí  $\text{HF}/\text{HCl}$  a jednotlivé krystaly zhotovené Czochalského postupem [63]. Byly naměřeny značné rozdíly teplotní roztažnosti v jednotlivých osách.

Mullit vyrobený metodou sol-gel [60], [64], [65], [66] má amorfni strukturu a vysokou čistotu. Údaje o teplotě počátku krystalizace se liší podle použitého způsobu přípravy i podle autorů práce. Například během ohřevu amorfního mullitu [65] dochází ke krystalizaci při teplotách okolo  $1250^\circ\text{C}$ . Přítomnost krystalické fáze byla zjištěna RTG difrakcí již od cca  $1100^\circ\text{C}$ , ale plně rozvinutá krystalizace byla pozorována při  $1250^\circ\text{C}$ . To je také teplota

Mullit je jedním z důležitých keramických materiálů, který odolává teplotním změnám, je odolný chemicky a vyznačuje se dobrou teplotní stabilitou a chováním při namáhání creepem [61].

Mullit je jednou ze základních složek žárovzdorných materiálů. V celém teplotním rozsahu pevné krystalické fáze neprodělavá žádné polymorfni přeměny, které bývají spojeny s objemovými změnami. Je hlavní složkou tzv. vysoce hlinitých žárovzdorných materiálů soustavy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{SiO}_2$  s obsahem 60 - 75 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Výrobků, pro jejichž výrobu se používá přírodní kyanit, sillimanit, případně andalusit. Dalším přidáním

exotermického píku křivky DTA při ohřevu rychlostí  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ , který odpovídá krystalizaci. Do této teploty není na DTA křivce žádná nepravidelnost ukazující na krystalizaci jakékoliv fáze. V práci [64] jsou publikovány křivky DTA, kde je formování krystalického mullitu omezeno nebo se projevuje méně výrazným píkem při  $980^\circ\text{C}$ . V práci [67] je diskutována samotná exotermická reakce při  $980^\circ\text{C}$ . Jsou zde uvedeny tři hlavní hypotézy děje. Buď jde o přímou krystalizaci mullitu z plně homogenizovaného gelu, nebo krystalizace spinelu či  $\text{SiO}_2$  nahrazujícího  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , případně spinelu a mullitu najednou.

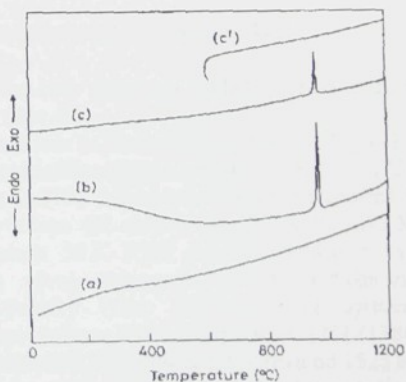


Obr. 16: Difraktogram plazmově stříkaného mullitu a) základní materiál, b) nastříkaný mullit, c) nástřík mullitu žhánv na  $1025^\circ\text{C}/8\text{hod}$ . [67]

Při sinterování mullitového prášku zhotoveného rozstříkáváním do předehřáté křemenné trubky [68], který po rozstříku také neprokázal žádnou přítomnost krystalické fáze, se krystalizace, podle měření DTA při cca  $970^\circ\text{C}$ , projevila také jedním ostrým exotermickým píkem při ohřevu.

Plazmově stříkaná vrstva mullitu byla zkoumána pomocí RTG difrakce (Obr. 16), optického mikroskopu, SEM a DTA v [69]. Nástřík byl proveden plazmovým stříkáním na mezivrstvu na bázi Ni-Cr-Al-Y. Tloušťka mullitové stříkané vrstvy byla  $0,425 \text{ mm}$ . Součástí této práce, zabývající se odolností nástříku proti tepelným šokům, je měření DTA. Křivky ukazují exotermické píky při  $970^\circ\text{C}$ , resp. mezi  $967$  a  $971^\circ\text{C}$  (Obr. 17). Tyto píky se objevují i po 150 teplotních cyklech, což je vysvětleno rychlým přechodem přes teplotní oblast krystalizace [69].

Dilatometrická měření na vrstvách mullitu tlustých více než  $1 \text{ mm}$  a na samonosných prvcích nebyla dosud publikována.

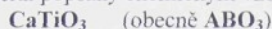


Obr. 17: DTA křivky a) prášek mullitu pro stříkání, b) nástřík mullitu, c) po 150 teplotních šocích, c') mullit po DTA [68]



## 1.2.6. Perovskit

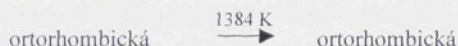
Minerál popsáný chemickým vzorcem



byl pojmenován po ruském mineralogovi L. A. Perovském (1792 – 1856). Hustotou  $4 \text{ g.cm}^{-3}$  se řadí mezi průměrné kovové minerály. Tvrdost minerálu je udávána 5,5 stupně v Mohsově stupnici.

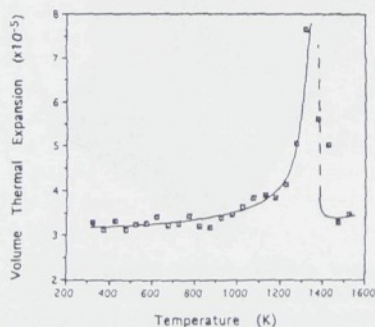
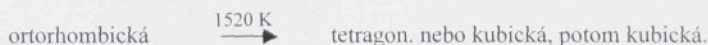
Krystalová struktura ideálního perovskitu má plošně centrovanou kubickou mřížku. Obsazením atomů základních prvků a jejich možnými substitucemi se zabývá práce [70]. Struktura perovskitů je jedním z nejvíce rozšířených uspořádání v zemské kůře, proto jsou minerály této skupiny zkoumány z hlediska chování zemské kůry, seismologie a geologie. Dalšími zástupci této skupiny jsou například:  $\text{CaGeO}_3$ ,  $\text{SrZrO}_3$ ,  $(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_3$ .

Teplotní stabilita a tepelná kapacita byly zkoumány v [71]. Bylo zjištěno, že perovskit  $\text{CaTiO}_3$  si udržuje nízkoteplotní fázi až do 1384 K (cca 1111 °C) s tím, že se začíná měnit již od 1220 K (cca 947 °C). Jde o přeměnu modifikací ortorhombické mřížky.

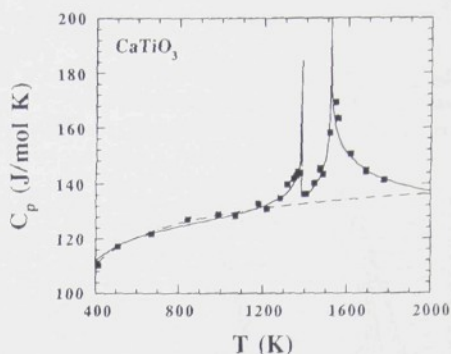


Malý rozdíl mezi těmito dvěma strukturami (Pbnm a Cmcm) může činit potíže při identifikaci této přeměny.

Další fázová změna nastává při 1520 K (cca 1247 °C). Při této teplotě se mění ortorhombická mřížka na tetragonální nebo kubickou, následně potom na kubickou.



Obr. 19: Objemová roztažnost  $\text{CaTiO}_3$  ukazující na transformaci tetragonální – ortorhombické uspořádání mezi 1373 a 1423 K [70]



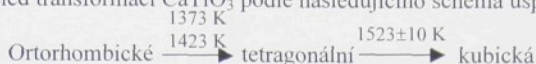
Obr. 18: Tepelná kapacita  $\text{CaTiO}_3$ . Plné čtverce jsou naměřené hodnoty, plná čára – vypočítané hodnoty, čárkovaná čára – extrapolované hodnoty nízkoteplotní fáze. [70]

Tyto závěry byly přijaty na základě měření tepelné kapacity (Obr. 18).

Jako náhrada za izostrukturní perovskit  $\text{MgSiO}_3$ , který je nejrozšířenějším v zemské kůře, byl v [72] zkoumán  $\text{CaTiO}_3$ . Stanovení fázových transformací bylo provedeno při ohřevu od 323 K do 1523 K v intervalech 50 K RTG difrakcí. Současně byl stanoven vývoj objemové teplotní roztažnosti, jehož výsledky (Obr. 19) potvrzují zjištění indikované změnou tepelné kapacity v [71] (1384 K). Na základě RTG difrakce při ohřevu do 1523 K byl sestaven graf na Obr. 20 a 21. Nárůst pozadí je zde vysvětlen zvýšenou mobilitou kyslíkové podmřížky ve vysoce symetrických fázích, obzvláště v kubické. Přeměnu na tetragonální uspořádání reprezentuje vymizení odrazu na

$2\theta = 37^\circ$  a na krychlové uspořádání  $2\theta = 39^\circ$ .

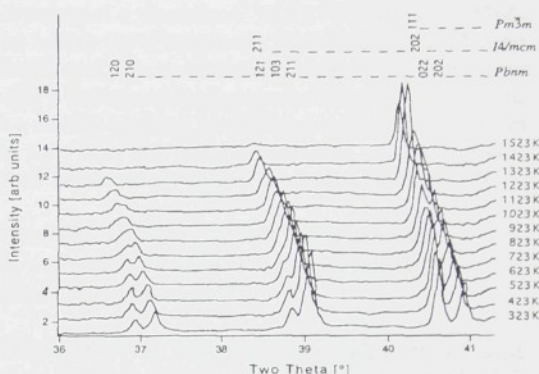
Z [71] vyplývá sled transformací  $\text{CaTiO}_3$  podle následujícího schéma uspořádání:



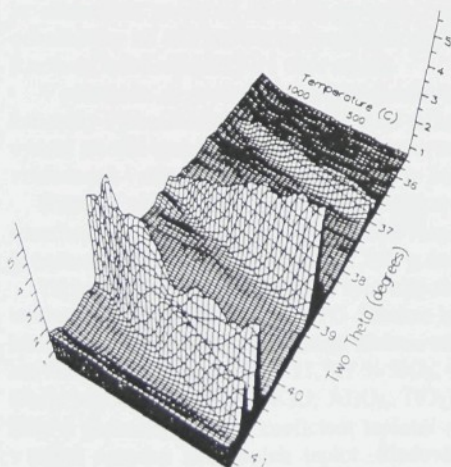
Tyto výsledky jsou v dobré shodě s [70], kdy transformace při 1373 – 1423 K odpovídá nestejněmnosti na křivce specifického tepla a transformace při  $1523 \pm 10$  K odpovídá druhé nestejněmnosti při 1520 K.

Podle [73] má perovskit  $\text{CaTiO}_3$  nad 1613 K kubickou mřížku (Pm3m), tetragonální (I4/mcm) v oblasti 1493 – 1613 K a ortorhombickou (Pbnm) do 1493 K.

Teplotní vodivost nástřiku  $\text{CaTiO}_3$  byla stanovena v [74]. Vodivost byla stanovena v teplotním intervalu od 20 do 600 °C. Měření probíhalo v atmosféře Ar zábleskovou metodou. Křivka závislosti tepelné vodivosti na teplotě má tvar rozervěného písmene U s minimem na 400 °C. Zvyšující se vodivost při vyšších teplotách může být mj. ovlivněna změnou odrazivosti vzorku.



**OBR. 20** Vývoj fázových transformací  $\text{CaTiO}_3$ . Vyhazení odrazů na 37st. a přetrvání na 39st. ukazuje na I4/mcm symetrii. [72]



**Obr. 21:** Teplotní vývoj fází  $\text{CaTiO}_3$ . Vyhazení odrazů na 37 st. je důsledkem přechodu na tetragonální uspořádání, 39 st. na krychlové. [72]

Další materiály na bázi perovskitů byly plazmově deponovány a popsány v [75]. Jednalo se o materiály ze skupiny titaničitanů, jmenovitě  $\text{CaTiO}_3\text{-LaMg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ ,  $\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{TiO}_4$  a směs geikielitu a perovskitu  $\text{MgTiO}_3\text{-CaTiO}_3$  v poměru 94 : 6. Tyto materiály byly vybrány především pro své elektrické vlastnosti. Vlastnosti plazmově deponovaných a sintrovaných vzorků se nijak zvlášť nelišily, nebyly zjištěny žádné zvláštní tepelně indukované děje. Vlastnosti nástřiků zhotovených plynem stabilizovaným a vodou stabilizovaným hořákem se neliší. Materiály jsou dobře střikatelné.

Perovskitům, jejich struktuře a využití z nich vytvořených nástřiků se věnuje dizertační práce ing. Ctibora [76]. Jde například o podložky pro růst supravodivých vrstev, katalyzátory pro redukci  $\text{NO}_x$ , ale také elektrody palivových článků. Teplotní vlastnosti plazmově nanesených perovskitů dosud nebyly zkoumány.



## 1.2.7. Wollastonit

Wollastonit je silikátem ze skupiny pyroxenitových minerálů. Chemický vzorec je:



Svůj název získal po anglickém mineralogovi a chemikovi W. H. Wollastonovi (1766-1828). Krystalizuje převážně v triklinické mřížce (bývá označován jako wollastonite-1T nebo -1A), další modifikací je mnohem vzácnější výskyt monoklinického wollastonitu (popisován jako parawollastonit, nebo wollastonite-2M). Další modifikace jsou rozlišeny podle přípon na -3A, -4A, -5A, -7A. Jedná se v podstatě o detailní rozlišení modifikace wollastonitu-7A, která krystalizuje také v triklinickém systému, ale v jeho jiné formě v porovnání s w-1A či w-1T. (Označení bez přípony zpravidla znamená neobvyklejší formu: wollastonit-1T). V [77] je uvedeno názvosloví:

- $\alpha$ -CaSiO<sub>3</sub>–pseudowollastonit (tj. wollastonit -3A, -4A, -5A, -7A) monoklinický
- triklinický  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub>–wollastonit, (tj. wollastonit-1A nebo -1T) (neobvyklejší)
- monoklinický  $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub> – parawollastonit (tj. wollastonit-2M)
- vysokotlaký CaSiO<sub>3</sub>,

Další krystalografická data jsou uvedena např. v [78], [79]. Barvu má wollastonit převážně bílou, přecházející do odstínu šedé. Teplota tavení je udávána 1540 °C [42], [24], [80], [81]. Má nízkou adsorpci vody a olejů, je chemicky odolný v široké oblasti chemikálií a je biologicky nezávadný. Jako nejčastější zdroj chemického znečištění působí záměna Ca za mangan nebo železo. Tyto nečistoty mohou dosahovat až 20 % hmotnostního podílu wollastonitu. Podíl nečistot a následně přechod přírodního wollastonitu na bustamit je diskutován v [82].

V technické praxi převažuje použití přírodního minerálu, synteticky vyrobený wollastonit je zastoupen pouhými dvěma procenty ze světové produkce. Evropské kapacity jsou odhadovány na 162 tis. t roční produkce převážně ze Španělska, Finska, Německa, Turecka, Řecka a České republiky s 1 tis. t za rok.

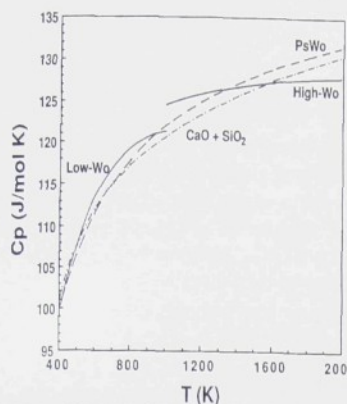
V průmyslu se wollastonit běžně používá jako surovina pro výrobu vláken, při výrobě keramiky i jako náhrada azbestu. V malé míře je na trhu zastoupeno použití v metalurgii a při výrobě třecích materiálů. Cena wollastonitu na světovém trhu již delší dobu stagnuje či klesá vzhledem k velké produkci a rozrůstající se konkurenci [83], [84].

Hustota wollastonitu (triklinická mřížka) je 2,92 g.cm<sup>-3</sup> a koeficient lineární teplotní roztažnosti  $\alpha = 9,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  v teplotním rozsahu 100 – 200 °C [24]. Podle zdrojů z internetu je hustota 2,8 - 2,9 g.cm<sup>-3</sup>, průměrně 2,84 g.cm<sup>-3</sup>, tvrdost 4½ – 5 Mohsovy stupnice.

Teplotní závislost změny fází byla zkoumána v [85] na vzorku přírodního triklinického wollastonitu. Pomocí teplotní RTG difrakce bylo zjištěno, že do teploty 1022 °C neprodlává wollastonit téměř ideálního složení žádnou náhlou změnu parametrů krystalové mřížky a tím ani fázi. Složení vzorku bylo 51,787 % SiO<sub>2</sub>, 48,117 % CaO a zbytek do 100 % byly nečistoty (FeO, MgO, MnO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>). Všechny parametry krystalové mřížky kromě úhlu  $\alpha$  prokázaly kladný koeficient teplotní roztažnosti a jeho plynulou závislost na teplotě v celém rozsahu zkušebních teplot. Sledování Ramanova [85] spektra naopak prokázalo nespojitost při teplotě 995±10K (722 °C). Tuto nespojitost autoři vysvětlují malými transformačními posuvy nebo uspořádáváním nahromaděných vrstevnatých chyb struktury.

Měření termodynamických vlastností wollastonitu, pseudowollastonitu a amorfního CaSiO<sub>3</sub> (hustota 2,8955 g.cm<sup>-3</sup>) bylo provedeno na základě měření tepelných kapacit v [80]. Jako vzorku bylo použito přírodního minerálu, charakterizovaného v pracích [86], [87]. Při měření tepelné kapacity byla zjištěna nespojitost při vratné transformaci 995±10 K (722 °C). Tato transformace nebyla indikována předchozími měřeními díky své minimální entalpii





Obr. 22: Tepelné kapacity pseudowollastonitu, wollastonitu dolního a horního a součet tepelných kapacit CaO a kristobalitu [81]

=  $5.3 \pm 1.6$  a  $5.7 \pm 2.2$  kJ/mol [90]. Rovnovážná teplota transformace dle [92] je  $1398 \pm 10$  K ( $1125^\circ\text{C}$ ).

Entalpie přechodu wollastonitu do tekuté fáze byla stanovena v [80] na  $57,3 \pm 2,8$  kJ/mol. Teoreticky stanovený bod nulového rozdílu Gibbsovy energie pro wollastonit a tekutý  $\text{CaSiO}_3$  je 1767 K ( $1494^\circ\text{C}$ ) [81].

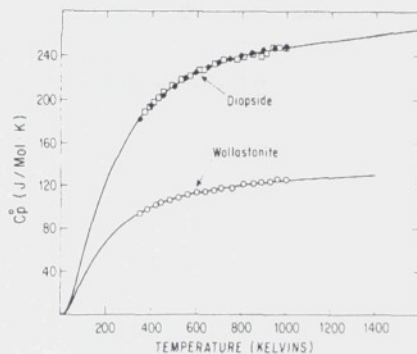
Umístění wollastonitu a jeho modifikací v systému  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  znázorňuje fázový diagram na Obr. 24. Wollastonit je také popisován jako okrajová sloučenina systému  $\text{CaSiO}_3\text{-MgSiO}_3\text{-FeSiO}_3$ , což je modelový systém pro geochemické výpočty. Hodnoty objemové teplotní roztažnosti některých sousedních perovskitů (vč.  $\text{CaSiO}_3$ ) jsou tabelovány v [93]. Wollastonitem v systému  $\text{CaSiO}_3\text{-CaMnSi}_2\text{O}_6\text{-CaFeSi}_2\text{O}_6$  se zabývá práce [94]. Krystalografie wollastonitu je podrobně popsána v [77], kde se autoři zabývají zkoumáním monokrystalu  $\alpha\text{-CaSiO}_3$  (pseudowollastonitu) a také srovnáním se strukturou  $\text{SrGeO}_3$  v [82].

Plazmové stříkání wollastonitu nebylo dosud v odborném tisku publikováno a tepelné vlastnosti plazmových nástřiků wollastonitu nebyly dosud přesně stanoveny.

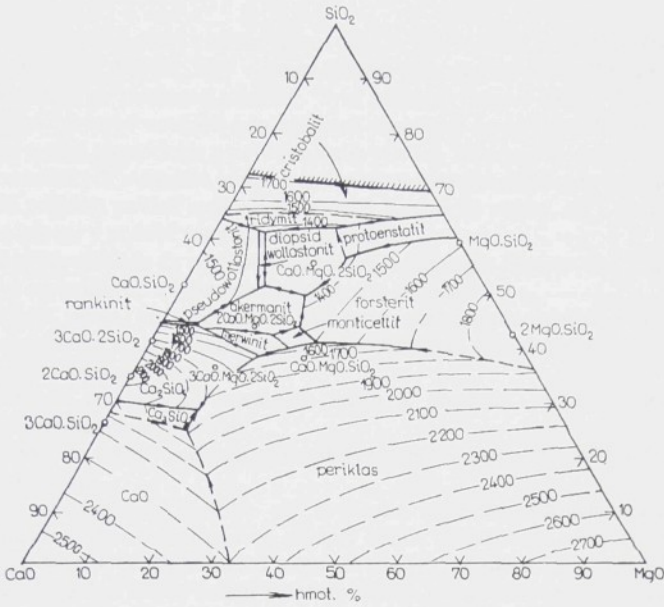
(200 J/mol). Na základě této transformace byl zaveden pojem "horní" resp. "dolní" wollastonit. [81]. Viz Obr. 22.

V [87] nebyla zjištěna nespojitost v průběhu specifického tepla v okolí výše uvedených teplot transformací, viz. Obr. 23. Lineární teplotní roztažnost na vzorku přírodního wollastonitu byla stanovena v [89], kde byl zkoumán wollastonit s vláknitou strukturou, a to ve dvou kolmých směrech. Hodnoty TEC jsou: pro směr podél osy vláken  $[010]$   $6,23 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  a pro směr kolmý  $(010)$   $7,77 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ( $25 - 650^\circ\text{C}$ ). Dále jsou v [89] uvedeny hodnoty TEC různých autorů – Stutzman, Salvaggi, Kirchner (1959):  $9,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ( $100 - 200^\circ\text{C}$ ), Whitmer (1969):  $6,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ( $25 - 800^\circ\text{C}$ ), Rigby, Lovell, Green (1945): asi  $6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ( $100 - 1000^\circ\text{C}$ ).

Entalpie přechodu wollastonit - pseudowollastonit byla stanovena ve dvou pracích a to pro  $T = 970\text{K}$ :  $\Delta H_i = 6,53 \pm 2,8$  kJ/mol [62], a pro  $T = 973$  K a  $1070$  K:  $\Delta H_i$



Obr. 23: Molární tepelné kapacity diopsidu a wollastonitu [87]

Obr. 24: Fázový diagram systému  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  [Muan a Osborn, 1965]

## 2. CÍLE PRÁCE

Na základě výzkumných prací v rámci grantu GAČR 104/96/1354 a 104/99/0304, ale i badatelských projektů ÚFP AV ČR, byly vybrány některé perspektivní materiály na bázi silikátů a oxidické keramiky pro plazmové nástřiky. Tyto materiály jsou v dnešní době využívány v sériové keramické výrobě součástí odolávajících namáhání za zvýšených teplot, abrazivnímu opotřebení a také chemickým a povětrnostním vlivům. Jednou z možností jak lépe využít vlastností keramických materiálů je jejich aplikace plazmovým stříkáním. Tato technologie umožňuje nejen ochránit povrch součástí nanesením keramické vrstvy, ale i zhotovit vlastní součást nebo polotovár v podobě samonosného prvku.

Předkládaná práce si klade za cíl zhodnotit účinek technologie plazmového stříkání na vybrané nástřikové materiály při zvýšených teplotách a to zejména:

Stanovit rozsah změn pro jednotlivé plazmově deponované materiály po expozici v plazmatu generovaném vodou stabilizovaným plazmatronem a po dopadu na podložku, případně po následném tepelném zpracování.

Změny zhodnotit na základě literárních údajů a porovnat s procesy probíhajícími u materiálů v sériové keramické výrobě.

V rozsahu teplot do teploty měknutí stanovit význačné teploty a střední koeficienty lineární teplotní roztažnosti.

Oblast dějů v materiálech nástřiků při zvýšeném tepelném namáhání bude řešena s ohledem na působení konstantní teploty, plynulý ohřev, ochlazování nebo jejich prudkých změn - tepelných šoků s využitím metod termické analýzy, zejména DTA a teplotní dilatometrie. Na základě těchto řešení budou navrženy limity praktického použití předkládaných materiálů.

Z naměřených skutečností budou vyvozeny důsledky omezující nasazení zkoumaných materiálů v inženýrské praxi a doporučeno využití jednotlivých materiálů jak k výrobě samonosných součástí, tak pro nanesení na substrát pro zvýšení jeho užitných vlastností.



## 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 3.1. POUŽITÉ MATERIÁLY

Následující kapitoly popisují materiály vzorků a podložek pro stříkání. Je zde uvedeno chemické složení použitých materiálů.

#### 3.1.1. Stříkací materiály

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** byl použit umělý korund hnědý A96, který obsahuje min 96 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, max. 0,6 % Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, max. 1,4 % SiO<sub>2</sub>, 1,5 – 3,0 % TiO<sub>2</sub>, max. 0,20 % CaO. Jmenovitý rozměr zrna hlavní frakce je 50 – 40 μm. Značení dle ČSN 22 4012 je 4, dle ISO 525-75 je 240. Tloušťka nástřiku pro zkoušky vlastností napříč a podél roviny nástřiku byla cca 12mm, pro ostatní měření 2,5 mm [95].

**Čedič** Výchozí prášek pro stříkání plazmatronem s vodní stabilizací byl získán prostým drcením a tříděním litého skelného čediče, vyráběného fy Eutit Mariánské Lázně. Hustota materiálu byla určena na 2,882 g.cm<sup>-3</sup> (výchozí prášek). Chemické a fázové složení výchozího prášku a nástřiku udává Tab. 10 [50].

| Stav materiálu | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  | CR <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O |
|----------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|--------------------------------|------------------|-------------------|------------------|
| výchozí        | 49,4             | 11,8                           | 10,6                           | 10,8 | 11,1 | 0,1                            | 2,3              | 2,7               | 1,1              |
| nástřik        | 46,0             | 12,9                           | 11,2                           | 12,0 | 12,0 | 0,1                            | 2,5              | 5,3               | 0,9              |

Tabulka 10: Chemické složení čediče\*

**Cordierit** Prášek pro stříkání cordieritu byl vyroben mletím a tříděním z tvarově chybných výrobků fy STEATIT Klenčí p.Čerchovem. Jde o materiál skupiny „C 410 – slinutý kordierit“ (označení výrobce), jehož hustota je 2,53 g.cm<sup>-3</sup> a střední součinitel lineární roztažnosti  $\alpha = (1,5 - 2,6) \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ .

| Stav materiálu | Si   | Al   | Mg  | Fe  | Ca  | Ti  | O    |
|----------------|------|------|-----|-----|-----|-----|------|
| výchozí        | 22,3 | 20,6 | 6,9 | 0,6 | 0,1 | 0,6 | 48,9 |
| nástřik        | 21,7 | 20,0 | 8,5 | 0,5 | -   | -   | 48,6 |

Tabulka 11: Chemické složení cordieritu\*

**Granáty** typu almandinu (GBK, GBM) byly získány od výrobce Garnet Bohemia. Jednotlivé typy almandinů se nepatrně liší v chemickém složení díky různému nalezišti. GBK – naleziště Ktíš v jižních Čechách, GBM – naleziště Měděnec.

Granáty GBK o hustotě 3,989 g.cm<sup>-3</sup>, GBM o hustotě 4,115 g.cm<sup>-3</sup> a pyrop o hustotě 3,823 g.cm<sup>-3</sup> byly deponovány stejně jako ostatní materiály na vyleštěné podložky z austenitické oceli.

| materiál |        | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO | MgO  | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O |
|----------|--------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|------|--------------------------------|------------------|-------------------|------------------|
| GBK      | vých.  | 33,6             | 18,6                           | 37,4                           | 0,6 | 7,2  | 0                              | 0,8              | 0                 | 1,6              |
|          | nástř. |                  | 21,6                           | 36,9                           | 0,7 | 7,2  | 0,03                           | 0,02             | 0                 | 0                |
| GBM      | vých.  | 33,2             | 21,4                           | 38,6                           | 1,3 | 4,0  | 0                              | 0                | 0                 | 0                |
|          | nástř. | 29,7             | 20,8                           | 38,3                           | 1,0 | 3,3  | 0                              | 6,3              | 0                 | 0                |
| Pyro     | vých.  | 38,2             | 21,1                           | 9,9                            | 4,1 | 23,9 | 2,0                            | 0                | 0                 | 0                |
|          | nástř. | 36,3             | 22,8                           | 9,4                            | 4,5 | 24,2 | 2,0                            | 0                | 0                 | 0                |

Tabulka 12: Chemické složení granátů GBK, GBM a pyropu\*

**Mullit** byl syntetizovaný, mletý a tříděný v Ústavu nerostných surovin v Kutné Hoře. Jeho specifická hustota je  $3,0 \text{ g.cm}^{-3}$ , koeficient lineární teplotní roztažnosti  $\alpha = 5,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , použitá granulometrie 60 - 100 $\mu\text{m}$ .

| stav materiálu | Si   | Al   | Fe  | K   | Ca  | Na  | O    |
|----------------|------|------|-----|-----|-----|-----|------|
| výchozí        | 12,8 | 37,4 | 0,5 | 0,5 | 0,2 | 0,1 | 48,3 |
| nástřik        | 106  | 40,1 | 0,5 | 0,3 | 0,2 | -   | 48,1 |

Tabulka 13: Chemické složení mullitu\*

**Perovskit** Chemické složení výchozího prášku a nástřiku je uvedeno v tabulce 5. Složení bylo zjišťováno pomocí rentgenové fluorescenční analýzy.

| stav materiálu | TiO <sub>2</sub> | CaO  | ZrO <sub>2</sub> | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> |
|----------------|------------------|------|------------------|--------------------------------|------------------|
| výchozí        | 57,3             | 39,8 | 0,5              | 0,4                            | 0,9              |
| nástřik 350    | 58,6             | 39,4 | 0                | 0                              | 0                |
| nástřik 450    | 59               | 39,6 | 0,2              | 0                              | 0,6              |

Tabulka 14: Chemické složení perovskitu CaTiO<sub>3</sub>

**Wollastonit** Pro žárové stříkání [42] v ÚFPP AV ČR plazmatronem WSP<sup>®</sup> byla použita zrnitost 40 – 90  $\mu\text{m}$  o hustotě 2,904  $\text{g.cm}^{-3}$ .

| stav materiálu | Si   | Ca   | O    |
|----------------|------|------|------|
| výchozí        | 24,1 | 34,1 | 41,3 |
| nástřik350     | 22,4 | 36,7 | 40,9 |
| nástřik450     | 22,5 | 36,4 | 41,1 |
| nástřik550     | 22,3 | 36,8 | 40,4 |

Tabulka 15: Chemické složení wollastonitu \*

\*chemické složení bylo zjišťováno mikrosoudou na skenovacím mikroskopu. Obsah kyslíku byl dopočítán ze stechiometrického složení

\* chemické složení bylo získáno energiově disperzní analýzou z 20 až 30 náhodně vybraných bodů na příčném řezu každého vzorku. Obsah kyslíku byl dopočítán do 100 %.

Tloušťka nástřiku u všech materiálů, s výjimkou AH, se pohybovala okolo 2,5 mm. Stříkáci vzdálenosti byly stanoveny na 350, 450, 550 mm (SD). Vzhledem ke značnému počtu zhotovených nástřiků byly pro zkoumání v této práci vybrány nástřiky podle údajů stříkáciho personálu nejlépe zhotovitelné a vykazující nejvýhodnější vlastnosti z hlediska dalšího použití na základě publikovaných prací [42], [50], [95], [96].

Pro fluorescenční analýzu byl použit energiově disperzní analyzátor XR-200(LINK ANALYTICAL, VB) vybavený polovodičovým detektorem Si dopovaným Li. Stopa primárního svazku na vzorku je velká 14 mm<sup>2</sup>. Jako standardy byly použity čisté kovy a jednoduché sloučeniny.

### 3.1.2. Podložky

Při výrobě samonosných prvků z perovskitu bylo stříkáno na hliníkovou podložku s naneseným grafitem jako mezivrstvou pro zhoršení soudržnosti. Materiál technicky čistý hliník dle ČSN 42 4003 byl vybrán pro jeho vysokou teplotní roztažnost ( $23,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), která umožňuje vlivem rozdílu teplotních roztažností sejmout nastříkanou vrstvu.

Ostatní materiály byly stříkány na desky z austenitické oceli třídy 17 240 a 17 241. Rozměry desek byly cca 60 x 80 x 8 mm.



## 3.2. PŘÍPRAVA VZORKŮ

### 3.2.1. Plazmové stříkání

Pro všechny vzorky byl pro depozici použit plazmatron s kapalinovou stabilizací WSP® PAL 160. Základní princip jeho funkce je uveden v kapitole 1.1. *Žárové stříkání*. Podávací výkon byl u všech vzorků seřízen na 22 kg · hod<sup>-1</sup>, což je asi 50 % dosažitelného výkonu. Geometrické stříkácké parametry (SD, FD) byly voleny podle zkušeností a pro jednotlivé materiály jsou uvedeny v Tab. 16. Většina materiálů byla stříkána z několika různých vzdáleností. Stříkání probíhalo ve vodorovné poloze s pevně upnutými podložkami. Hlavní pohyb vykonával plazmatron upnutý na robotu. Podložky pro stříkání byly předeřhřaty na 270 °C s tím, že při stříkání se jejich teplota zvyšovala až na 370 °C. Elektrický výkon plazmatronu WSP® PAL 160 byl trvale nastaven na 160 kW.

| Materiál                       |          | Stříkácká vzdálenost [mm] | Podávací vzdálenost [mm] | Granulometrie [μm] | Poznámka       |
|--------------------------------|----------|---------------------------|--------------------------|--------------------|----------------|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |          | 350                       | 30                       | 40-63              | Stopa nástřiku |
|                                |          | 350                       | 30                       | 40-63              | Nástřik 5a     |
|                                |          | 350, 450                  | 30                       | 40-63              |                |
| Čedič                          |          | 450                       | 21                       | 56 - 200           |                |
| Cordierit                      |          | 350                       | 26                       | 63 – 125           |                |
| Granát                         | Pyrop    | 400                       | 21                       | 56 - 200           |                |
|                                | Almandin | 350, 450                  | 21                       | 56 - 200           |                |
| Mullit                         |          | 300, 350                  | 27,5; 26                 | 60 – 100           |                |
| Perovskit                      |          | 350, 450                  | 30                       | 63 - 125           |                |
| Wollastonit                    |          | 400                       | 28                       | 40 - 90            |                |

Tabulka 16: Hlavní parametry plazmového stříkání zkoumaných materiálů

### 3.2.2. Dodatečné zpracování

Jen některé ze vzorků byly dodatečně tepelně zpracovávány. Jde o granáty, které byly podrobeny „vychlazení“ [51]. Režim vychlazení je :

1. Vzestup teploty rychlostí 20 K · min<sup>-1</sup> do teploty  $t_g$  (dilatometrická transformační teplota)
2. Vzestup teploty rychlostí 10 K · min<sup>-1</sup> do teploty  $t_d$  (dilatometrická teplota měknutí)
3. Výdrž 12 hod na teplotě  $t_d$
4. Sestup teploty rychlostí 1 K · min<sup>-1</sup> až do teploty 100 °C pod teplotou  $t_g$ .
5. Samovolný sestup teploty po vypnutí pece až na pokojovou teplotu.

Jiné tepelné zpracování nebylo prováděno, i když k jistému tepelnému ovlivnění mohlo dojít při snímání samonosných destiček z podložky. Ohřev byl zajištěn topnou spirálou el. vaříče a ochlazování ponořením do tekutého dusíku. Rozsah teplot byl volen tak, aby k ovlivnění struktury pokud možno nedošlo (max. teplota cca +150 °C).

K ovlivnění struktury a změnám v materiálu dochází při každém měření tepelných vlastností, proto lze považovat cykly měření za režim tepelného zpracování. Postupy jednotlivých měření jsou popsány u každého vzorku a pokud není řečeno jinak, platí, že vzorek nebyl tepelně zpracován a prošel prvním cyklem měření (DTA, dilatometrie).

### 3.2.3. Vzorky pro měření

Vzorky pro dilatometrická měření byly odřezávány diamantovým kotoučem ze samonosných nástřiků zkoumaných materiálů tak, aby bylo možno provést poslední dva řezy na jedno upnutí. Tím byla zajištěna dostatečná rovnoběžnost protilehlých ploch určených pro dotyk s podložkou vzorku a sondou dilatometru. Měřicí plochy po oddělení vzorku byly ponechány v původním stavu, dále se neopravovaly.

Délka při pokojové teplotě byla stanovena dilenským mikrometrem s přesností 0,01 mm.

Pro termickou analýzu byly vzorky odebrány ze zbytků nerozřezaných nástřiků samonosných desek. Prášek byl získáván ručním drcením v korundové třecí misce. Velikost částic a jejich podíl byl orientačně měřen pro  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a pro cordierit.

Označení vzorků byla sestavena podle následujícího klíče:

MATERIÁL RYCHLOST OHŘEVU METODA CYKLUS POZNÁMKA

Např. Ba10DTAII značí druhý cyklus termické analýzy vzorku čediče při ohřevu rychlostí  $10\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ . Pokud u označení vzorku chybí popis rychlosti ohřevu, metody, cyklu, jde o dilatometrické měření rychlostí  $5\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  v prvním cyklu.

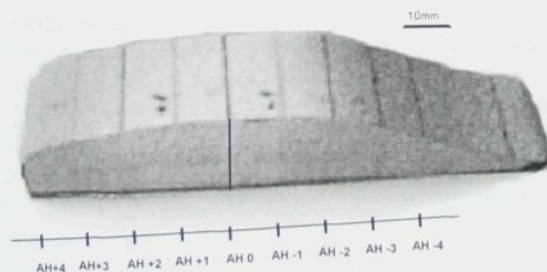
Teploty, rychlosti ohřevu a chlazení jsou uvedeny v Tab. 17 – 29.

#### $\text{Al}_2\text{O}_3$

Vzorky byly odebrány z nástřiků zhotovených během tří druhů zkoušek technologie plazmového střikání:

1. Nástřík tlusté vrstvy samonosné desky (tl. vrstvy cca 12 mm)
2. Nástřík stopy hořáku, vzniklý vodorovnými nájezdy plazmatronu na krytu zařízení při výrobě samonosných trubek. Obr. 25
3. Nástřík z různých střikacích vzdáleností (350, 450).

**Add 1:** V prvním případě byly vyříznuty hranoly tak, aby měřený rozměr u jednoho vzorku souhlasil se směrem střikání a u druhého byl na něj kolmý. Jednotlivé vzorky jsou podle směrů dále nazývány jako *vz. kolmo na směr* a *vz. ve směru*.



Obr. 25: Nástřík stopy technického korundu s vyznačenými osami vzorků pro dilatometrická měření označením polohy jednotlivých vzorků.

Práškové vzorky pro DTA byly drceny z odštěpků příslušných sekcí nástřiků ručně v korundové třecí misce. Jako referenční látka pro DTA vzorků technického korundu byl použit bílý korund.

**Add 2:** Vzorky byly odděleny tak, aby svým nejdelším rozměrem sledovaly směr pohybu hořáku. Na Obr. 25 je tento směr znázorněn jednotlivými čarami rozřezového plánu. Dilatometrická měření byla tedy prováděna v rovině nástřiku ve směru pohybu plazmatronu.

**Add 3:** Podložky pro nástříky byly umístěny v jednotlivých vzdálenostech od hořáku na přípravku. Střikání probíhalo stejně jako u předchozích případů vodorovně na svislou podložku.

| Vzorek    | Hmotnost vsázky [mg] | Procedura                     |
|-----------|----------------------|-------------------------------|
| 5a15DTA   | 66,0                 | 40-3-120(15)-15-1450(3)-15-50 |
| AH+215DTA | 96,9                 | Dtto                          |

Tabulka 17: Hlavní parametry DTA  $\text{Al}_2\text{O}_3$

| Vzorek                 | Popis polohy vz., označení         | Měřený rozměr vzorku [mm] | Teplotní cyklus *                                                 |
|------------------------|------------------------------------|---------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Nástřík tlusté desky   | Kolmo na směr stříkání (5a-k)      | 11,25                     | 50- <u>5</u> - <b>1450</b> (15)- <u>10</u> -50                    |
|                        | Rovnoběžně se směrem střík. (5a-k) | 6,6                       | 50- <u>5</u> - <b>1450</b> (15)- <u>10</u> -50                    |
| Nástřík stopy nástříku | AH+4                               | 16,72                     | 50- <u>3</u> -120(20)- <u>5</u> - <b>1450</b> (15)- <u>30</u> -50 |
|                        | AH +3                              | 16,295                    | dtto                                                              |
|                        | AH +2                              | 17,07                     | dtto                                                              |
|                        | AH +1                              | 7,765                     | dtto                                                              |
|                        | AH 0                               | 19,45                     | dtto                                                              |
|                        | AH -1                              | 19,20                     | dtto                                                              |
|                        | AH -2                              | 17,5                      | dtto                                                              |
|                        | AH -3                              | 17,30                     | dtto                                                              |
|                        | AH -4                              | 16,72                     | dtto                                                              |
| Nástřík z různých SD** | AH 350                             | 20,0                      | dtto                                                              |
|                        | AH 450                             | 20,0                      | dtto                                                              |

\*zápis teplotního cyklu: teploty ve °C prostým písmem, rychlost ohřevu či chlazení v K.min<sup>-1</sup> podtržené, výdrže na teplotě v minutách (v závorce) a maximální teplota **tučně**.

\*\* stříkací vzdálenost (350 a 450 mm)

**Tabulka 18: Teplotní cykly a měřený rozměr vzorků Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> při dilatometrických měřeních.**

Všechna měření DTA na vzorcích Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> probíhala v kelímcích o objemu 100 µl vyrobených z Pt/Rh (90/10) %.

### Čedič (basalt)

Jako referenční látka pro termální analýzu byl použit kaolín. Měření probíhalo v kelímcích Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Vzorek se po expozici na zkušebních teplotách nespektr ani nepropojil s korundovým kelímkem. K odstranění vsázky z kelímku stačilo vysypání a vyfouknutí.

| vzorek | Rozměr [mm] | Teplotní cyklus                                                   |
|--------|-------------|-------------------------------------------------------------------|
| Ba5Dil | 9,985       | 50- <u>3</u> -120(20)- <u>5</u> - <b>1100</b> (15)- <u>20</u> -50 |

**Tabulka 19: Dilatometrické měření čediče**

| vzorek    | Hmotnost [mg] | Teplotní cyklus                                               |
|-----------|---------------|---------------------------------------------------------------|
| Ba10DTA   | 79,6          | 50- <u>5</u> -120- <u>10</u> - <b>980</b> (10)- <u>10</u> -50 |
| Ba10DTAII | 79,6          | 50- <u>5</u> -120- <u>10</u> - <b>980</b> (10)- <u>10</u> -50 |

**Tabulka 20: DTA čediče**

### Cordierit

Prášek pro stříkání kordieritu byl vyroben mletím a tříděním z tvarově chybných výrobků fy. STEATIT Klenčí p. Čerchovem.



| vzorek   | Hmotnost [mg] | Teplotní cyklus                           |
|----------|---------------|-------------------------------------------|
| Cor25DTA | 85,2          | 40-3-100-25- <b>1400</b> (10)-25-100-3-40 |
| Cor15DTA | 92,5          | 40-3-120(15)-15- <b>1400</b> (3)-15-50    |

Tabulka 21: DTA cordieritu

| vzorek    | Rozměr [mm] | Teplotní cyklus                         |
|-----------|-------------|-----------------------------------------|
| Cor5DiI   | 12,31       | 50-3-100-5-150-5- <b>1350</b> (2)-30-50 |
| Cor5DiIiI | 11,04       | 50-3-100-5-150-5- <b>1350</b> (2)-30-50 |

Tabulka 22: Dilatometrická měření cordieritu

Dilatometrické měření bylo na základě výsledků DTA omezeno do teploty 1350 °C. Nad touto teplotou dochází k částečnému natavení, které by mohlo zničit nákladné vnitřní vybavení dilatometru. Vzorek pro dilatometrické měření byl po prvním cyklu měření zabroušen na metalografickém papíru pro obnovení rovnoběžnosti protilehlých konců.

### Granáty

**Pyrop:** Nástřík ze stříkací vzdálenosti 400 mm tohoto minerálu byl ručně nadrcen v korundové misce. Vsázka byla navážena v obou případech na stejnou hmotnost a sklepaná v Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kelímku. Jako reference byl použit kaolín.

| vzorek    | Hmotnost [mg] | Teplotní cyklus                   | Vakuování prac. prostoru |
|-----------|---------------|-----------------------------------|--------------------------|
| PY10DTAP  | 73,9          | 50-5-120-10- <b>980</b> (5)-10-50 | Ne                       |
| PY10DTAV  | 73,9          | dtto                              | Ano                      |
| PY10DTAIV | 73,9          | dtto                              | Ano                      |

Tabulka 23: Vzorčky pro DTA plazmového nástříku pyropu ze stříkací vzdálenosti 400mm.

| vzorek     | Hmotnost [mg] | Teplotní cyklus                   |
|------------|---------------|-----------------------------------|
| GBK350DTAN | 52,1          | 50-5-120-10- <b>980</b> (5)-10-50 |
| GBK350DTAV | 58            | dtto                              |
| GBK450DTAN | 57,7          | dtto                              |
| GBK450DTAV | 54,4          | dtto                              |
| GBM350DTAN | 53,0          | dtto                              |
| GBM350DTAV | 56,2          | dtto                              |
| GBM450DTAN | 50,5          | dtto                              |
| GBM450DTAV | 63,1          | dtto                              |

Tabulka 24: DTA nástříku granátu almandinu. Měření předcházelo vakuování prostoru vzorku u všech měření (V-vychlazeno, N-bez tepelného zpracování)

### Mullit

| vzorek    | Rozměr [mm] | Teplotní cyklus                           |
|-----------|-------------|-------------------------------------------|
| MU5DiI    | 12,29       | 40-5-150-5-1450-5- <b>1480</b> (15)-30-50 |
| MU5DiIII  | 12,15       | dtto                                      |
| MU5DiIIII | 12,15       | dtto                                      |

Tabulka 25: Dilatometrická měření nástříku mullitu

| vzorek       | Hmotnost [mg] | Teplotní cyklus                                                           |
|--------------|---------------|---------------------------------------------------------------------------|
| MU5DTA       | 96,7          | 40- <u>5</u> -150- <u>5</u> -1450- <u>5</u> - <b>1480</b> (15)-30-50      |
| MU5DTAII     | 96,7          | 40- <u>5</u> -150- <u>5</u> -1450- <u>5</u> - <b>1480</b> (15)-30-50      |
| MU15DTA300   | 138,07        | 40- <u>3</u> -120- <u>15</u> - <b>1400</b> (3)- <u>15</u> -50             |
| MU15DTA400   | 128,08        | dtto                                                                      |
| MU15DTA400II | 99,38         | dtto                                                                      |
| MU20DTA      | 104,0         | 40- <u>20</u> -150- <u>20</u> -1450- <u>20</u> - <b>1480</b> (10)-30-50   |
| MU5DTA       | 107,4         | 454- <u>5</u> -500- <u>5</u> -1450- <u>5</u> - <b>1480</b> (15)-30-50     |
| MU2,5DTA     | 96,1          | 40- <u>20</u> -500- <u>2,5</u> -1450- <u>2,5</u> - <b>1480</b> (10)-30-50 |

Tabulka 26: DTA nástřiku mullitu

Perovskit ( $\text{CaTiO}_3$ )

| vzorek       | Hmotnost [mg] | Teplotní cyklus                    |
|--------------|---------------|------------------------------------|
| CaTi15DTA350 | 85,9          | 40-3-120-15- <b>1400</b> (3)-15-50 |
| CaTi15DTA450 | 66,7          | 40-3-120-15- <b>1400</b> (3)-15-50 |

Tabulka 27: Vzorky pro DTA perovskitu  $\text{CaTiO}_3$ 

| vzorek       | Rozměr [mm] | Teplotní cyklus                        |
|--------------|-------------|----------------------------------------|
| CaTi350Dil   | 9,97        | 50-3-120(20)-5- <b>1450</b> (15)-30-50 |
| CaTi350DilII | 9,85        | 50-3-120(20)-5- <b>1450</b> (15)-30-50 |
| CaTi450Dil   | 10,01       | 50-3-120(20)-5- <b>1450</b> (15)-30-50 |

Tabulka 28: Dilatometrická měření perovskitu  $\text{CaTiO}_3$ 

## Wollastonit

| vzorek    | Hmotnost [mg]<br>Rozměr [mm] | Teplotní cyklus                                      |
|-----------|------------------------------|------------------------------------------------------|
| W5Dil     | 10,0                         | 40- <u>5</u> -150- <u>5</u> - <b>1500</b> (15)-30-50 |
| W15DTAN   | 101,8                        | 40- <u>3</u> -120-15- <b>1400</b> (3)- <u>15</u> -50 |
| W15DTANII | 101,8                        | 40- <u>3</u> -120-15- <b>1400</b> (3)- <u>15</u> -50 |
| W15DTAP   | 101,8                        | 40- <u>3</u> -120-15- <b>1400</b> (3)- <u>15</u> -50 |
| W15DTAPII | 101,8                        | 40- <u>3</u> -120-15- <b>1400</b> (3)- <u>15</u> -50 |

Tabulka 29: Teplotní režimy dilatačního měření a DTA wollastonitu. Prášek „prostřik“ (P) byl získán z částic nedopadlých na podložku při střikání s umístěním podavače 30 mm od ústí hořáku

### 3.3. METODY VYHODNOCOVÁNÍ

#### 3.3.1. Diferenční termická analýza, popis zařízení

DTA je dynamická tepelně analytická metoda, při níž se sledují teplotní efekty zkoumaného vzorku, spojené s fyzikálními nebo chemickými změnami při jeho lineárním ohřevu nebo ochlazování [97]. Vlastní princip metody spočívá v měření teploty vzorku a referenční látky diferenčně zapojeným termočlánkem. Takto zapojený termočlánek umožňuje měřit rozdíly teplot mezi měřenými místy. Pokud dojde ve vzorku k tepelně zabarvenému ději, růst (popř. pokles) teploty zkoumané látky přestane sledovat naprogramovaný lineární průběh. Pokud dochází k exotermické reakci, teplota vzorku roste, a pokud k endotermické, teplota klesá. Rozdíl teploty vzorku a plánovaného průběhu teploty sledovaného referenčním materiálem vytvoří křivku s odezvami na teplem zabarvené děje (píky). Jedná se například o děje fyzikálního charakteru: změna modifikace, sublimace, krystalizace nebo chemického char. dehydratace, reakce v pevné fázi, tavenině, plynné fázi.

Zásadní rozdíl mezi DTA a ostatními termicko-analytickými metodami je v tom, že u ostatních metod se snažíme udržet teplotu co nejpřesněji v mezích daných programem. U DTA je naopak odchylka od požadované teploty hlavním měřeným parametrem. Nevýhodou je, že v průběhu reakce se stává teplota v podstatě nekontrolovatelnou, což znesnadňuje vyhodnocování kinetických dat [98].

Vzhledem k tomu, že teplotní odchylky jsou závislé na uspořádání měřícího systému, je třeba věnovat značnou pozornost experimentálním podmínkám. Např. geometrické uspořádání, nosiče vzorků, materiál nosiče i kelímků, druh termočlánků a jejich kontakt se vzorkem, fyzikální a chemické vlastnosti, teplotní regulace, druh atmosféry. V podstatě lze rozdělit faktory a vlivy, které mohou ovlivnit průběh zkoušky, do tří skupin [97]:

- Faktory instrumentálního charakteru
  - tepelný zdroj a teplotní regulační systém
  - systém měření teploty
  - systém snímání a záznamu hodnot
- Faktory metodické
  - způsob ohřevu
  - geometrické uspořádání a řešení přístroje
  - vliv atmosféry a způsob komunikace atmosféry a vzorku
  - způsob umístění a úpravy vzorku
- Vlastnosti zpracovávaných látek
  - fyzikální a chemické vlastnosti zkoumaného materiálu
  - fyzikální a chemické vlastnosti referenčního materiálu

Kvalitativní pohled na křivku DTA umožňuje zjistit o tepelně zabarveném ději následující informace [98]:

- Jeho přítomnost při dané teplotě
- Charakter (endotermický nebo exotermický)
- Časový průběh
- Teplotu počátku a konce
- Vratnost (během teplotního cyklu ohřev/chladnutí jsou u vratného děje píky příslušející těmto dějům v zrcadlové orientaci endo/exo)

Charakteristické teploty jsou ovlivněny výše uvedenými vlivy. Konkrétně lze z oblasti instrumentálních faktorů uvést například vliv materiálu kelímku pro vzorek a pro referenční látku: keramický kelímek poskytuje křivky s dobře vytvořenými endotermními efekty na rozdíl od kovového, který poskytuje lepší efekty v užším teplotním intervalu a lépe vytvořeně



endotermní efekty. Dále rychlost ohřevu má vliv nejen na posun teplot piku, ale i na jeho tvar (Obr. 26). Vliv atmosféry zahrnuje působení dynamické nebo statické atmosféry, její složení a interakci se zkoumanou látkou. Například inertní atmosféra může potlačit exotermický pik oxidací reakce. Z metodických faktorů má vliv mj. úprava vzorku, udusání, předběžná úprava. Zrnitost, resp. velikost částice má velký vliv na polohu teploty piku. Menší částice mají více aktivních míst, jako jsou hrany a rohy. Aktivní povrch, na němž závisí reaktivita látky, tedy roste se zmenšováním rozměru částic a jeho velikost se stává důležitou hlavně při vyšších teplotách, je tedy přirozené, že menší částice má snahu reagovat ochotněji. Většina reakcí v tuhé fázi je kontrolována difúzním mechanismem a lze očekávat, že tento mechanismus bude velikostí částic ovlivňován. S velikostí částice lze spojit i vliv stupně její krystaličnosti, který je vyjádřen dokonalostí krystalové mřížky. Se vzrůstem stupně krystaličnosti roste i zřetelnost a ostrost pozorovaných efektů.

Při DTA registrujeme teplotní rozdíl, tj. elektromotorické napětí diferenčního termočlánku umístěného ve zkoumaném a referenčním materiálu. V okamžiku, kdy ve vzorku neprobíhá reakce, má být hodnota teplotního rozdílu co nejmenší a základní nulová linie má mít co nejmenší sklon. Lze říci, že čím rychlejší bude ohřev a čím rozdílnější bude hmota nebo poloměr vzorku a jejich tepelně fyzikální vlastnosti, tím více se bude křivka odklánět od nulové linie.

Touto metodou lze tedy sledovat entalpické změny, při vědomí, že je to metoda dynamická, nedochází při ní k ustálení rovnováhy, a tak některé teploty nemusí odpovídat termodynamickým rovnovážným teplotám. Lze říci, že fázové změny, redukce, dehydratace a některé reakce rozkladné se projevují endotermními efekty, zatímco oxidace, některé rozkladné reakce a krystalizace jsou provázeny efekty exotermními.

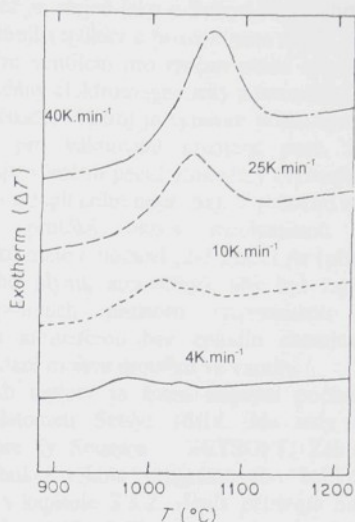
Kromě záznamu diferenčně termické křivky jsou známy ještě způsoby zaznamenání přímo křivky ohřevu a ochlazování, nebo záznam inverzní křivky ohřevu [99].

Integračním intervalem je v této práci nazýván úsek na křivce DTA ohraničený teplotami při kterých dochází k odchýlení průběhu tepelného toku od nulové osy. V tomto intervalu dochází k tepelně zabarvenému ději a jeho okrajové teploty jsou zadávány do programu pro výpočet charakteristických teplot odezvy (piku). Jde o počáteční teplotu, teplotu vrcholu piku, koncovou teplotu a velikost plochy piku určenou integrací zpravidla nad lineární spojnici okrajových bodů integračního intervalu [100].

### Popis měřicího zařízení (TGA-DTA 92/16.18)

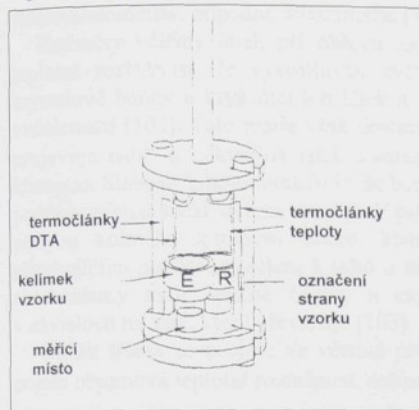
Sestava měřicího přístroje fy Setaram z Francie umožňuje současně provádět termogravimetrická měření a DTA vzorku v práškové podobě.

Základní součástí přístroje je měřicí tyč, zavěšená na citlivých vahách. Měřicí korundová tyč je opatřena držáky kelímků, ve kterých jsou umístěny konce diferenčně zapojených termočlánků. Dva kelímky o obsahu  $100\text{ mm}^3$  z Pt nebo čistého  $\text{Al}_2\text{O}_3$  stojí vlastní vahou na těchto držácích. V jednom z nich je vzorek a v druhém je referenční látka, případně zůstává volný (Obr. 27). Vlastní měření probíhá v peci s řízenou atmosférou, ohřev je



Obr. 26: Vliv rychlosti ohřevu na křivku DTA plazmově stříkaného cordieritu [45]

prováděn grafitovým topným tělesem. Topný element je, stejně jako u Setsys-16/18 chráněn průtokem Ar. Termočlánky Pt/Rh 6 %/30 % umožňují regulaci a provoz pece do 1750 °C [101]. Přístroj v ÚFP AV ČR je vybaven přídavným ventilem pro změnu pecní atmosféry v průběhu měření. Ventily tohoto přístroje jsou ovládány elektromagneticky z terminálu řídicího počítače. Přístroj je vybaven přídavným zařízením pro vakuování prostoru pece, které usnadňuje výměnu pecní atmosféry (vyčerpáním vzduchu a zaplněním např. Ar). V průběhu experimentu protéká okolo mechanismu vah a kelímků malé množství (2-3 l/hod) Ar (případně jiného plynu, atmosféry), aby byl zajištěn stálý průplach prostoru mechanismu vah čerstvou atmosférou bez zplodin chemických reakcí, které mohou probíhat ve vzorku.



Obr. 27: Měřicí hlava pro termickou analýzu

Průběh teploty je řízen stejným počítačem jako dilatometr Setsys 16/18. Jde tedy opět o software fy Setaram – SETSOFT. Základní výčet funkcí tohoto programového balíku je uveden v kapitole 3.3.2. *Popis přístroje Setsys 16/18.* Na rozdíl od dilatometru se zaznamenává křivka průběhu teploty, tepelného toku a změny hmotnosti.

*Aplikace DTA na materiály zkoumané v této práci:* Křivky DTA byly stanoveny ve všech případech měření na vzorcích prášku nadrceného ručně v korundové třecí misce, a to pokud možno na nejmenší velikost částic. Na vzorku cordieritu byly měřeny podíly různých velikostí částic ve vzorku. Průměrná hodnota zrnitosti obsažené z 50 % je 35,5 μm. Kelímky, které byly použity pro vzorky i srovnávací materiál, byly vyrobeny ze slitiny PtRh 10 % a jejich rozměr je 5,2 x 6,5 při objemu 100 μl.

Jako srovnávací materiály byly použity dvě látky. Kaolín a korund, jejichž orientační chemická analýza, získaná RTG fluorescencí, je uvedena v Tab. 30.

|        | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | K <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO |
|--------|--------------------------------|------------------|------------------|------------------|--------------------------------|-----|
| kaolín | 32,9                           | 62,9             | 1,1              | 0,8              | 0,7                            | 0,2 |
| korund | 98,2                           | 1,0              | -                | -                | 0,2                            | -   |

Tabulka 30: Orientační chemické složení referenčních látek pro DTA (údaje v hm %).

## 3.3.2. Termodilatometrie, popis zařízení

Metodika a příslušný vědní obor zabývající se teplotní roztažností látek se nazývá termodilatometrie, případně dilatometrie (TMA - thermomechanical analysis).

Rozměry většiny látek při ohřevu za konstantního tlaku rostou. Tento jev se nazývá teplotní roztažnost. Je vysvětlován zvětšením tepelných kmitů atomů a tím zvětšením krystalové buňky u krystalických látek a zvětšováním mezioatomárních a mezimolekulárních vzdáleností [102]. Tato teorie však dostatečně neobjasňuje zápornou tep. roztažnost, která se projevuje např. u některých látek s tetraedrální mřížkou při nízkých teplotách a u fáze  $\beta$  křemene. Slabostí tohoto modelu je, že bere v úvahu pouze podélné složky vibračního pohybu podél spojnice mezi dvěma atomy. V pevných látkách se nacházejí též složky relativního pohybu kolmého k tomuto směru, které způsobují vzrůst vlivu druhého mechanismu, přitahujícího atomy navzájem k sobě a tím zmenšujícího vzdálenost mezi atomy. Tyto dva mechanismy mají opačné účinky a expanze materiálu bude pozitivní, resp. negativní v závislosti na tom, který převažuje [103].

Ohřátí tělesa se projeví ve většině případů zvětšením objemu, [104] proto byl zaveden pojem objemová teplotní roztažnost, definovaný jako

$$\beta = \frac{1}{V_0} \cdot \frac{dV}{dT} \quad [\text{K}^{-1}] \quad (1)$$

V technické praxi je častěji používaná délková teplotní roztažnost (např. ČSN ISO 7991).

Střední součinitel délkové teplotní roztažnosti [102] v uvažovaném teplotním intervalu  $\alpha$  ( $t_0$ ;  $t$ ) vyjadřuje poměr rozdílu délky vzorku ( $l - l_0$ ) v teplotním intervalu ( $t - t_0$ ) k rozpětí tohoto intervalu, vztažený na původní délku vzorku

$$\alpha_{t_0:t} = \frac{l}{l_0} \cdot \frac{l - l_0}{t - t_0} = \frac{\Delta l}{l_0 \cdot \Delta t} \quad (2)$$

Udává relativní změnu délky vzorku zkoušeného materiálu při změně teploty o  $1^\circ\text{C}$  v teplotním intervalu ( $t_0$ ;  $t$ ).

Je také vyjádřen jako směrnice dilatometrické křivky

$$\alpha = \frac{l}{l_0} \cdot \left( \frac{dl}{dT} \right) \quad (3)$$

kde  $dl$  je prodloužení při dané teplotě  $T$ .

Pro materiály isotropní nebo s mřížkou krychlově symetrickou je vztah mezi  $\alpha$  a  $\beta$  vyjádřen jednoduchou rovnicí

$$\beta = 3\alpha$$

U materiálů s anizotropní roztažností je třeba  $\alpha$  vztáhnout k jednotlivým směrům. V [102] je popsán výpočet pro nejčastější krystalografická uspořádání. Nejjednodušším z nich je osová souměrnost, pro kterou lze  $\alpha$  v určitém směru vyjádřit jako

$$\alpha = \alpha_{\text{rovn}} \cos^2 \Theta + \alpha_{\text{kol}} \sin^2 \Theta$$

a následně pro objemový součinitel  $\beta$ :

$$\beta = 2\alpha_{\text{kol}} + \alpha_{\text{rovn}}$$

kde  $\alpha_{\text{kol}}$  je  $\alpha$  ve směru kolmém k rovině souměrnosti,

$\alpha_{\text{rovn}}$  je  $\alpha$  ve směru rovnoběžném s rovinou souměrnosti.

Součinitel teplotní délkové roztažnosti je charakteristickou látkovou konstantou, může se tedy v některých případech použít k identifikaci přechodu mezi jednotlivými fázemi materiálu vzorku. Fázové transformace jsou zpravidla provázány změnou součinitele teplotní roztažnosti, která se projeví na dilatační křivce [104]. Proměny prvního druhu se projevují na

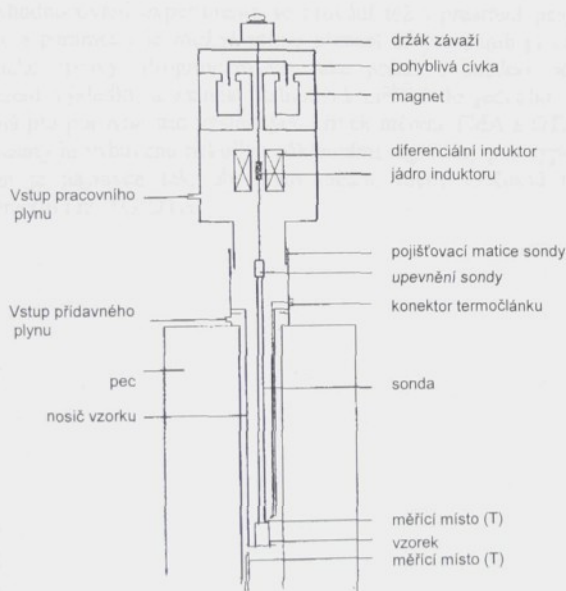


křivkách délkového prodloužení skokem a druhého druhu zlomem. Pomocí dilatometrického měření lze také sledovat procesy slinování [104] a průběhy chemických reakcí v tuhých látkách [102].

Měření teplotní roztažnosti je založeno na odečítání prodloužení vzorku při (zpravidla) konstantní rychlosti ohřevu. Podle způsobu odečtu změny délky můžeme rozdělit dilatometrická měření podle několika hlavních principů. Nejpoužívanější je mechanický převod délkových změn měřicí tyčí na indukční snímač při minimálním zatížení. Další možnosti jsou opticko-mechanické nebo tenzometrické. Podle uspořádání a konstrukce lze rozdělit zařízení na dilatometry se svislou a vodorovnou měřicí komorou.

### Popis měřícího zařízení (Setsys 16/18)

Dilatometr fy Setaram, používaný pro měření v této práci (Obr. 28), má svislou měřicí komoru. Toto uspořádání umožňuje minimalizovat přitlačnou sílu mezi dotykem sondy a vzorkem, jehož maximální rozměry jsou: průměr 10 mm a délka 20 mm. Dilatometr je opatřen



Obr. 28: Schema dilatometru SETSYS 16/18

systémem pro zajištění řízené atmosféry v prostoru vzorku. Může pracovat se zatížením od 2 g s možností přídavného závaží až 200 g. Dilatometr Setsys 16/18 laboratoře ÚFP je vybaven držákem vzorku z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pro měření při provozních teplotách do  $1750^\circ\text{C}$  a termočlánkem PtRh 10 %/PtRh30 % pro teploty do  $1750^\circ\text{C}$ . Přístroj je chlazen protékající vodou z vodovodního řádu. Při poklesu tlaku vody (resp. průtoku) dojde automaticky k odpojení topného tělesa a přístroj začíná samovolně chladnout. To je výhoda při trvalém poklesu vody ve vodovodním řádu, při krátkodobém výpadku tlaku však

způsobí nežádoucí ukončení měření. Ohřev vzorku se provádí ve válcové svislé korundové trubce, která tvoří vnitřní plášť pece. Prostor pece je hermeticky uzavřen a měření probíháji ve zvolené atmosféře. Je možné uskutečnit měření v inertní nebo aktivní atmosféře, případně za sníženého tlaku. Jako aparatura pro vakuování prostoru vzorku je instalována rotační vývěva. Vzhledem k urychlení výměny pecní atmosféry po zavedení vzorku je doporučeno odčerpat vnitřní prostor a poté jej propláchnout zvýšeným průtokem ochranného plynu. Jako ochranný plyn je v ÚFP instalován Ar 99,99. Všechna uskutečněná měření tedy probíhala v atmosféře Ar. Vlastní ohřev zajišťuje grafitový topný element, ohříváný odporovým teplem. Pracuje v ochranné atmosféře Ar 99,999. Průtok plynu pro prostor vzorku je  $1 - 2,5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ , okolo topného elementu  $1 - 2,5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Vzorek se vkládá při nahoru vytaženém držáku vzorků. Opěrná tyč, převádějící pohyb čela vzorku do měřicího elementu, je řízena z ručního módu ovládání. Pro zavážení vzorků bylo použito zatížení 55 g, při vlastním měření potom 5 g. Jako ochrana před kontaminací měřicího zařízení materiálem vzorku byly používány vložné korundové destičky, silné 1,0 – 1,03 mm. Vzhledem k nenulové a nelineární roztažnosti vnitřního vybavení dilatometru je třeba provést pro každý teplotní cyklus kalibrační měření, jehož výsledek se odečte od vlastního měření vzorku. Rozlišovací schopnost snímače pohybu sondy je udávána 0,4 nm.

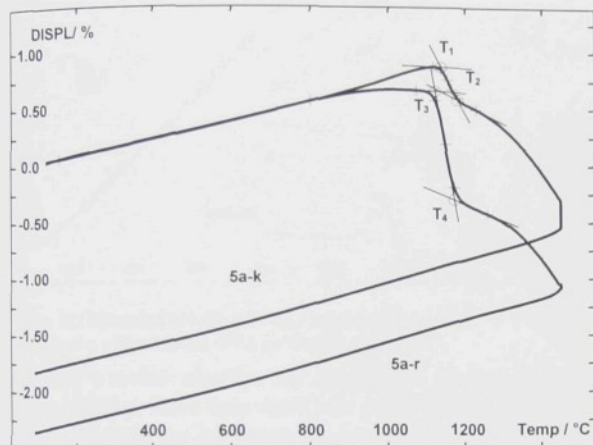
Řídicím systémem s programovým balíkem Setsoft výrobce (Setaram, Francie) lze volit průběh teploty měření v libovolných lineárních na sebe navazujících úsecích. Ohřev a ochlazování je možné nastavit až do rychlosti  $99\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Měřené hodnoty jsou odečítány v automaticky stanovených časových intervalech. Časové prodlevy mezi jednotlivým odečtením hodnot jsou vypočteny rozdělením doby měřeného úseku na 5000 dílků. Volbou celkové doby jednotlivých měřených úseků tak lze „zahustit“ nebo „zředit“ počet odečtení hodnot měření během daného časového úseku. Programové vybavení umožňuje řízení procesu v ručním nebo automatickém režimu.

Vyhodnocování experimentů se provádí též v prostředí programů SETSOFT a výsledné křivky a parametry je možné přímo přenést do programů pro zhotovení dokumentace nebo technické zprávy. Programem lze také poměrně snadno zálohovat data, volit způsoby zobrazení výsledků a skládat jednotlivá měření do jednoho grafu. Tato funkce je zvláště vhodná pro porovnávání výsledných křivek měření TMA a DTA, příp. TG. Programová část Processing je vybavena několika základními algoritmy pro výpočty z naměřených dat. Řídicí systém je nastaven tak, aby bylo možno měřit současně na obou přístrojích, tzn. na dilatometru i na TG-DTA.

## 4. VÝSLEDKY A JEJICH DISKUSE

### 4.1.1. $\text{Al}_2\text{O}_3$

Měření na materiálu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bylo zaměřeno na stanovení tepelně zabarvených procesů při teplotách do  $1450^\circ\text{C}$ . Z výběru těchto měření byl sestaven příspěvek práce [95]. Pozornost byla



Obr. 29: Dilatometrické měření korundu 5a ve dvou kolmých směrech při prvním ohřevu. Teploty viz. tabulka 1.

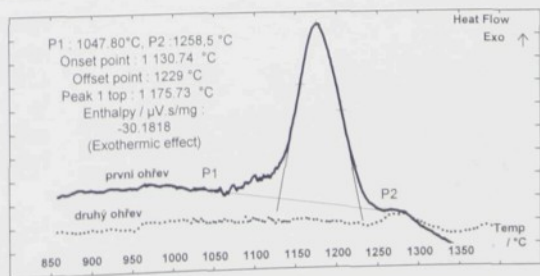
odebrané z nástřiku silného cca 12 mm, byly podrobeny dilatometrické analýze ve dvou na sebe kolmých směrech. U prvního vzorku byla měřena teplotní roztažnost ve směru rovnoběžném osou hořáku a tedy kolmém na podložku. Druhý vzorek byl měřen v rovině nástřiku, kolmo na osu hořáku (Obr. 29). Ve směru kolmém na osu hořáku je smrštění zapříčiněné transformací  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  na  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  o 0,514 % menší než ve směru kolmém (Obr. 29, Tab. 31). Navazující větev dilatometrické křivky nad teplotou  $T_2$  resp.  $T_4$  je v podstatě shodná u obou směrů, co se týče průběhu i velikosti smrštění. Část nástřiku byla rozdrčena a analyzována DTA. Na křivce DTA se projevil pouze jeden exotermický pík v oblasti transformace  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  na  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

soustředěna na dilatometrické chování technického korundu. Dilatometrická měření byla doplněna tepelnou analýzou (DTA) pro upřesnění polohy a intenzity tepelně zabarvených dějů. Měření délkové roztažnosti bylo provedeno na vzorcích z silného nástřiku, na vzorcích odebraných ze stopy nástřiku vzniklé nájezdy hořáku při výrobě samonosných keramických trubek a na vzorcích nástřiků zhotovených při různých střikacích vzdálenostech. Podrobné údaje o vzorcích viz kapitola 3.2.3. *Vzorky pro měření.*

Dva vzorky (5a-k, 5a-r),

| Vzorek                                       | Teplota [ $^\circ\text{C}$ ] |         | Smrštění mezi $T_1$ a $T_2$ resp. $T_3$ a $T_4$ [%] | $\alpha$ [ $\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ ] 150 – 800 $^\circ\text{C}$ |
|----------------------------------------------|------------------------------|---------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
|                                              | $T_1$                        | $T_2$   |                                                     |                                                                       |
| Nástřik kolmo na směr střikání (5a-k)        | 1136,66                      | 1179,94 | 0,254                                               | 7,75                                                                  |
| Nástřik rovnoběžně se směrem střikání (5a-r) | 1121,56                      | 1171,85 | 0,768                                               | 7,68                                                                  |

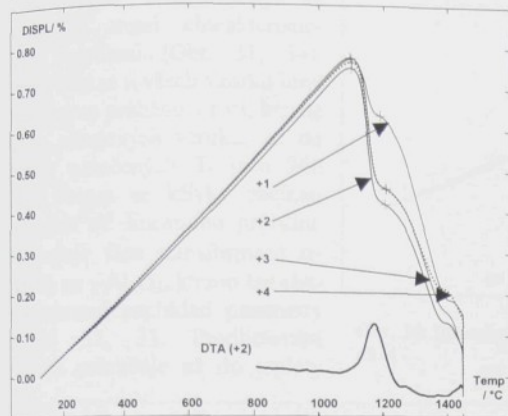
Tabulka 31: Teploty, smrštění a TEC pro nástřik korundu 5a



Obr. 30: DTA nástřiku technického korundu (vzorek 5a), první a druhý ohřev



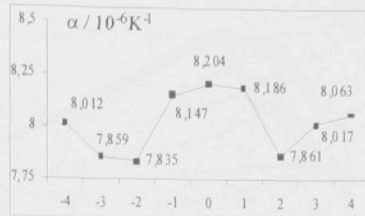
Vypočtené charakteristické teploty jsou v Obr. 30. Hodnoty koeficientu teplotní roztažnosti byly stanoveny do teploty 800 °C, protože na teplotě cca 810 °C se začínají dilatační křivky (5a-k, 5a-r) oddalovat. Počátek smršťování způsobeného transformací, jehož teplota je cca 1130 °C,



Obr. 31: Dilatační křivky vzorků s umístěním ve stopě +1 až +4 a výřez křivky DTA ze vzorku pozice +2

korundu v rovině nástřiku byl analyzován dilatometrickým měřením vzorků z různých sekcí stopy nástřiku, která byla rozdělena podle [8] na části stejnoměrně vzdálené od trajektorie osy hořáku. Vzdálenost od středu stopy se projevila na velikosti smrštění ve fázi transformace  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  na  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Obr. 31). Další průběh redukce délky vzorku probíhal u všech zkoušených vzorků podobně. Nejmenší transformační smrštění se projevilo u vzorku odebraného ze středu stopy nástřiku (Tab. 31). Střední koeficienty lineární teplotní roztažnosti byly zjišťovány v teplotním rozsahu 200 – 850 °C a jsou uvedeny v Obr. 32.

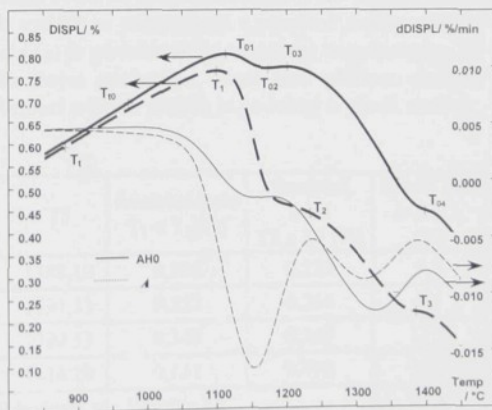
Pozice 0. Obsah modifikace  $\alpha$  v této části nástřiku je vysoký a transformace  $\gamma - \alpha$  tak nestačí překrýt další prodlužování vzorku způsobené nárůstem teploty. To se projevilo prodloužením po transformačním smrštění o dalších 0,003 %, což je sice hodnota na hranici měřitelnosti, přesto ale prokazatelně kladná Obr. 33. Při délce vzorku jde o prodloužení o 58,4 nm (citlivost přístroje deklarovaná výrobcem je 0,4nm). Hodnoty smrštění byly odečítány mezi lokálními maximy dilatační křivky - na rozdíl od ostatních křivek, kde byla použita lokální maxima derivace dilatační křivky (inflexní body).



Obr. 32: Vypočtené hodnoty TEC pro jednotlivé sekce nástřiku technického korundu v intervalu 200 až 800 °C

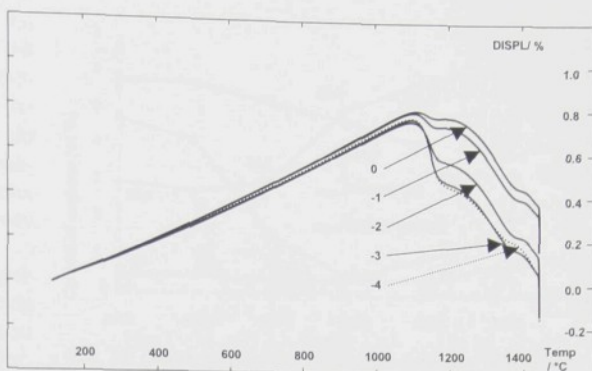
odpovídá počátkům první fáze smršťování na dilatačních křivkách nad teplotami  $T_2$  a  $T_4$ . Na křivce druhotného ohřevu se již žádný tepelně zabarvený děj v této oblasti neprojevil.

Vliv obsahu  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  na smršťování



Obr. 33: Výřez vysokoteplotních částí dilatačních křivek ze vzorků 0 a +4 s určením hlavních teplot a s teplotami počátku transformace  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  na  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  pro osový vzorek :  $T_{10} = 1087,1$  °C a pro polohu +4 :  $T_{1+4} = 1063,95$  °C.

Pozice -4 až +4: dilatační křivky vzorků oddělených z okrajových částí stopy se vyznačují třemi charakteristickými partiemi (Obr. 31, 34). První část se u všech vzorků blíží lineárnímu průběhu a trvá, kromě dvou okrajových vzorků, až do teplot označených  $T_1$  (cca 960 °C). Potom se křivky začínají odklánět od lineárního průběhu. Následuje fáze transformace  $\alpha-Al_2O_3$  na  $\gamma-Al_2O_3$ , kterou lze charakterizovat například parametry z Tab. 32, 33. Prodlužování vzorku pokračuje až do teploty



Obr. 34: Dilatační křivky vzorků s umístěním ve stopě na pozicích 0 až -4

| Vzorek | $T_{01}$ | $T_{02}$ | $T_{03}$ | $T_{04}$ | smrštění[%] |
|--------|----------|----------|----------|----------|-------------|
| AH 0   | 1113,11  | 1172,96  |          |          | 0,032       |
|        |          | 1172,96  | 1198,77  |          | -0,003      |
|        |          |          | 1198,77  | 1400,61  | 0,328       |

Tabulka 32: Teploty a smrštění v ose nástřiku AH [°C].

fáze  $\alpha-Al_2O_3$  ve struktuře nástřiku. Z lokálního minima na derivaci dilatační křivky byla v této fázi u všech vzorků stanovena teplota inflexního bodu na křivce smrštění. Tato teplota udává polohu nejrozvinutější transformace a u všech vzorků se pohybovala v poměrně úzkém rozpětí mezi 1147 a 1154 °C. Následující inflexní bod ( $T_2$ ) je považován za ukončení transformace. Po transformaci ještě dochází ke slinování, nebo jiným pochodům, které jsou příčinou dalšího smrštění. Tyto děje nastupují vzápětí po transformaci a jejich průběh je podobný u všech vzorků.

$T_1$ , kde je dosaženo maximálního prodloužení. Za touto teplotou dochází ke smršťování vzorku vlivem transformace. Velikost smrštění je v nepřímé závislosti na poměru

| Vzorek | $T_1$  | $T_m$   | $T_1$                        | $T_2$   | $T_3$   | Smrštění mezi $T_1$ a $T_2$ [%] | Smrštění mezi $T_2$ a $T_3$ [%] | Obsah fáze $\alpha-Al_2O_3$ (%) |
|--------|--------|---------|------------------------------|---------|---------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| AH+4   | 880,5  | 1153,7  | 1099,68                      | 1236,68 | 1388,10 | 0,326                           | 0,223                           | 9,8                             |
| AH+3   | 969,5  | 1153,8  | 1099,68                      | 1235,20 | 1391,33 | 0,332                           | 0,264                           | 9,1                             |
| AH+2   | 975,5  | 1150,5  | 1097,35                      | 1233,74 | 1399,53 | 0,348                           | 0,269                           | 11,5                            |
| AH+1   | 975,24 | 1151,01 | 1097,5                       | 1200,2  | 1414,28 | 0,131                           | 0,490                           | 31,7                            |
| AH 0   | 972,37 | 1554,8  | Další hodnoty viz Tabulka 32 |         |         |                                 |                                 | 47,8                            |
| AH-1   | 986,0  | 1147,85 | 1104,97                      | 1190,58 | 1399,07 | 0,062                           | 0,334                           | 42,0                            |
| AH-2   | 966,5  | 1151,3  | 1098,54                      | 1219,2  | 1394,22 | 0,193                           | 0,332                           | 16,2                            |
| AH-3   | 961,25 | 1153,07 | 1100,02                      | 1231,71 | 1382,18 | 0,312                           | 0,281                           | 5,1                             |
| AH-4   | 885,1  | 1153,64 | 1099,13                      | 1236,11 | 1367,15 | 0,337                           | 0,22                            | 9,5                             |

Tabulka 33: Teploty a smrštění vzorků AH+4 až AH-4. Obsah fáze alfa stanoven RTG difrakcí.

### Diskuse

Při průletu částice  $\text{Al}_2\text{O}_3$  plazmovým proudem, po jejím dopadu a během následujícího ohřevu dochází k transformaci modifikace  $\alpha$  na  $\gamma$  a částečně zpět na  $\alpha$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Dilatační křivky plazmového nástřiku ve směru kolmém a rovnoběžném s osou hořáku se liší v počátku transformace a v jejím kvantitativním průběhu. Měření v rovině nástřiku (5a-k) prokázalo třikrát menší smrštění vlivem transformace než ve směru k němu kolmém, tedy rovnoběžném s osou hořáku. Tento jev není možné vysvětlit rozdílným obsahem  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , protože v obou případech se jedná o jednu partii nástřiku se shodným obsahem fáze  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  a to pro vzorky z obou směrů. Rozvoj transformace uvedeným způsobem je v souladu s Obr. 5 (kap. 1.2.1.), kde došlo k podobnému rozdílu v transformaci ve dvou kolmých směrech nástřiku. Rozdíl ve smrštění pravděpodobně souvisí s orientací nově vzniklých zrn  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Popsané chování nástřiku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nabádá k domněnce, že k překrystalizaci dochází přednostně ve směru růstu dendritů vzniklých při tuhnutí a tvorbě splatu. Další upřesnění orientace vzniklých částic  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  by bylo možné získat pomocí transmisní elektronové mikroskopie. Odchýlení dilatačních křivek mezi sebou je pravděpodobně zapříčiněno tvorbou zárodků  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Je možné konstatovat, že **do teploty 800 °C jsou roztažnosti nástřiku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  shodné ve směru kolmém i rovnoběžném s podložkou**, rozdíl se začíná projevovat v okolí transformace. Další pochody, které následují po transformaci, jsou již pro oba směry shodné, co se týká tvaru dilatační křivky i velikosti smrštění. Posun exotermického píku DTA směrem k vyšším teplotám, než které příslušejí transformaci na dilatační křivce, lze vysvětlit vyšší rychlostí ohřevu vzorku při DTA.

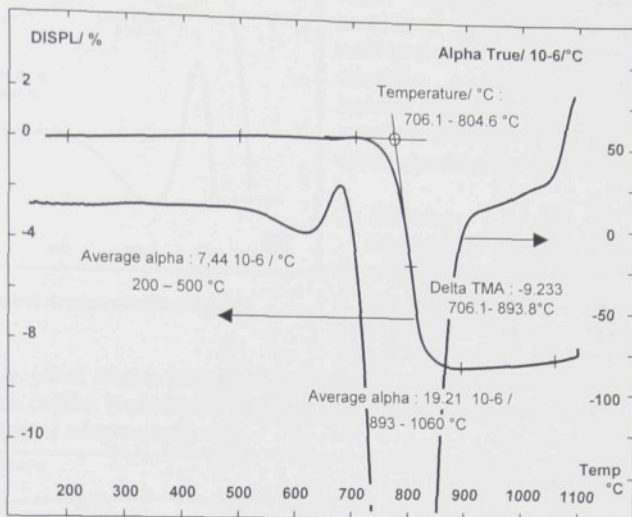
Měření teplotní roztažnosti v jednotlivých sekcích stopy nástřiku prokázalo souvislost mezi obsahem  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  a vzdáleností od středu osy nástřiku. **Největší smrštění způsobené transformací bylo zjištěno v okrajových vzorcích nástřiku**, tam, kde nástřik pro průběh transformace během technologického procesu nebyl dostatečně vyhřátý. Nejvyšší obsah  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  a tím nejnižší smrštění od transformace měl vzorek vyříznutý z osy nástřiku. U tohoto vzorku nestačila transformace „překrýt“ celý úsek růstu prodloužení, proto ještě po ukončení transformace dochází k prodloužení vzorku. Ostatní vzorky v této fázi ohřevu pouze pozastavily nebo zmírnily zmenšování své délky.

Na vzorcích zhotovených z nástřiků s různými stříkacími vzdálenostmi se prokázala **malá citlivost korundu na stříkací parametry** v použitém technologickém uspořádání. Dilatační křivky se téměř překrývají, teploty transformace odpovídají předchozím měřením. Křivky druhého ohřevu se lépe blíží lineárnímu průběhu teplotní roztažnosti. TEC je v obou teplotních cyklech pro obě stříkací vzdálenosti téměř shodný. Při druhém teplotním cyklu se dilatační křivky kryjí až do transformace při cca 1350 °C.



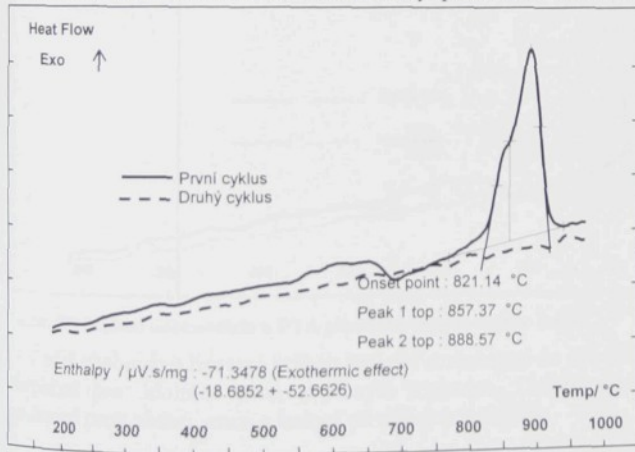
## 4.1.2. Čedič

Nástřík čediče je plně amorfní, vyznačuje se uzavřenými a většinou okrouhlými póry. Porozita byla stanovena na 2,990 %. Příčinou nízké porozity je skelný stav struktury čediče a to, že póry tvoří uzavřené prostory, nekorespondující s povrchem. Měrná hmotnost nástříku se liší jen velmi málo od výchozího prášku ( $2,831 \text{ g.cm}^{-3}$ ), protože oba materiály mají amorfni strukturu a nástřík navíc nízkou porozitu. Hořák s vodní stabilizací je charakteristický vysokou teplotou, a proto je schopen dokonalého natavení deponovaného čediče.



Obr. 37: Dilatometrická křivka plazmově deponovaného čediče (Ba5Dil)

Teplotní vlastnosti čediče byly zjišťovány pomocí DTA (Obr. 38, 40) a dilatometrií (Obr. 37, 39, 40). Měření DTA bylo provedeno na jemně rozdrceném nástříku, deponovaném ze stříkací vzdálenosti 450 mm. Jako referenční látka byl použit kaolín a vsázka byla zkoumána v kelímcích z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

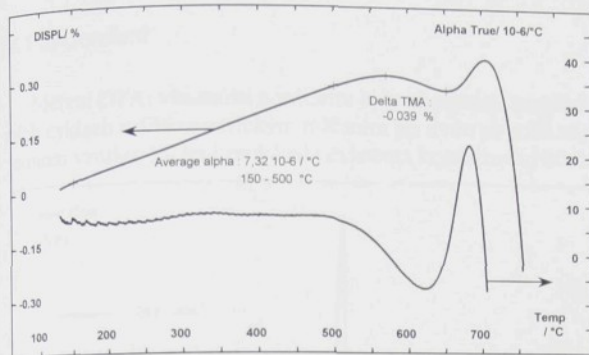


Obr. 38: První a druhý cyklus měření DTA nástříku čediče (Ba10DTA, Ba10DTAII)

potvrdilo krystalizaci. Vzorek dlouhý 9,98 mm se po expozici na 1100 °C smrštil o více než 9 %. Tomuto smrštění předchází nepatrné smrštění o 0,039 % mezi teplotami 570,4 a 652,1 °C, které uzavírá úsek lineárního růstu prodloužení. Použitá rychlost ohřevu byla  $5 \text{ K.min}^{-1}$ . Rozdílem

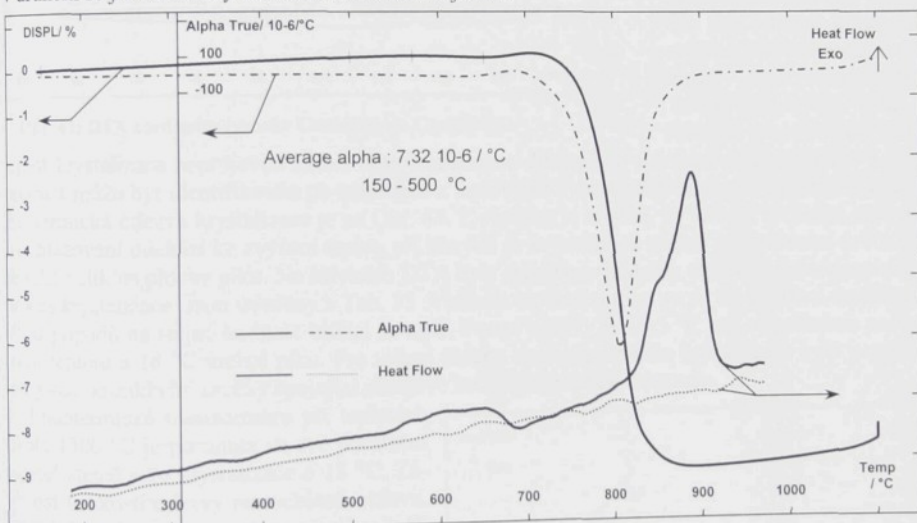
Měření ve dvou po sobě následujících cyklech prokázalo krystalizaci při teplotě cca 820 °C. Krystalizační pik má dva stupně, což znamená přednostní vylučování některé z krystalických fází. Ta potom může usnadnit krystalizaci dalších komponent. Krystalizační exothermická reakce se na druhém cyklu měření již neprojevila. Plně rozvinuté krystalizaci předchází snížení tepelného toku již od cca 660 °C.

Dilatometrické měření



Obr. 40: Dilatační křivka plazmově deponovaného čediče do krystalizační teploty (Ba5DiI)

vylučováním magnetitu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , jehož částice pravděpodobně působí jako krystalizační zárodky pro krystalizaci zbytku objemu čediče. Krystalizace proběhla plně během prvního cyklu ohřevu, v druhém se již žádná krystalizační odezva neobjevila.



Obr. 39: Měření dilatometrie a DTA plazmově deponovaného čediče

Čedič zachovává lineární průběh teplotní roztažnosti do cca 550 °C. Tato hranice se jeví jako bezpečná pro odolnost proti zvýšeným teplotám. Těžiště využití čediče je však v oblasti odolnosti proti abrazi, erozi a korozi při nízkých teplotách.

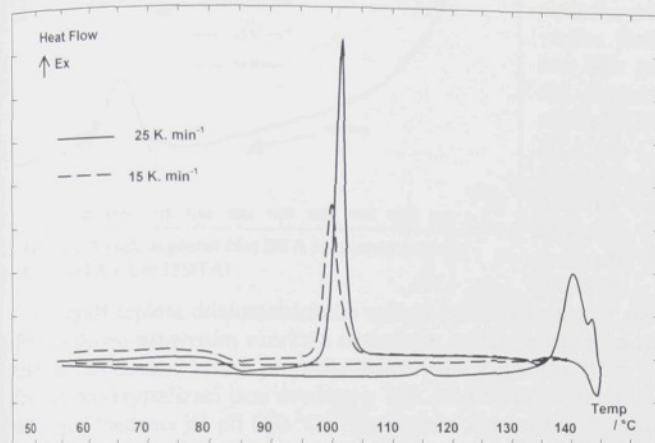
mezi rychlostí ohřevu při DTA a dilatometrií lze vysvětlit posun teplot nejrozvinutější krystalizace, který se projevil mezi jednotlivými měřeními. Hodnoty středního součinitele lineární teplotní roztažnosti byly určeny v úsecích blízkých se lineárnímu nárůstu prodloužení (Obr. 40).

### Diskuse

Krystalizace skelného čediče se projevila značným smrštěním o více než 9 %. Krystalizaci ve dvou na sebe těsně navazujících fázích lze vysvětlit přednostním

## 4.1.3. Cordierit

Měření DTA: vlastnosti cordieritu byly zkoumány termální analýzou při dvou různých teplotních cyklech a dilatometrickým měřením při dvou po sobě následujících teplotních cyklech na jednom vzorku. Měření prokázala existenci krystalizační odezvy okolo 1000 °C.

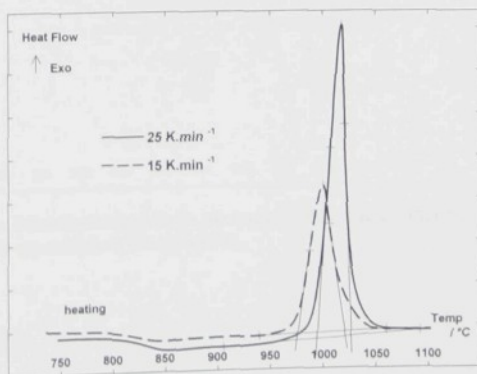


Obr. 41: DTA cordieritu (vzorky Cor25DTA a Cor15DTA)

teplot krystalizace neprojevila žádná nestejnoměrnost. Jde tedy o nevratnou transformaci a její produkt může být identifikován po ochlazení z teplot nad vyrovnáním odchylky tepelného toku. Exotermická odezva krystalizace je na Obr. 41. Z obrázku je zřejmé, že vlivem rychlosti ohřevu a ochlazování dochází ke zvýšení teplot, při kterých se krystalizace začíná projevovat a zvětšuje se také velikost plochy píku. Na křivkách DTA byly stanoveny hodnoty teplot charakterizujících proces krystalizace. Jsou uvedeny v Tab. 35. Velikost tepelného toku se po krystalizaci ustálila u obou případů na stejné hodnotě blízké se nule. Posun odezvy je 18,5 °C pro vypočtenou počáteční teplotu a 18 °C vrchol píku. Pro určení plochy vymezené píkem krystalizace byla použita integrace od základní úsečky spojující okrajové body integračního intervalu.

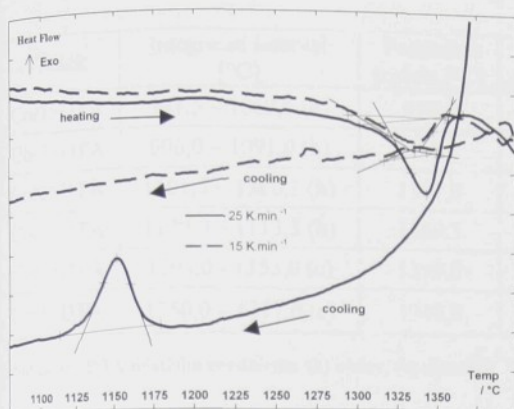
Endotermická transformace při teplotách okolo 1300 °C je posunuta ve své počáteční teplotě stejně jako krystalizace o 18 °C. Závislost velikosti odezvy na rychlosti ohřevu, případně ochlazování se zde projevila silněji než u předešlého píku. Endotermický pík byl menší o 23 % při rychlosti 15 K.min<sup>-1</sup> než při rychlosti ohřevu 25 K.min<sup>-1</sup>, na rozdíl od krystalizace, kde rozdíl činí 7 %. Po dobytí této transformace dochází pravděpodobně již k natavování materiálu vzorku. Tento proces je indikován těsně před koncem teplotního rozsahu měření, což znemožnilo jeho přesné popsání. Vzorek po ukončení této analýzy byl zcela kompaktní a smrštený okolo středové části Pt kelímku.

DTA: Nástřik cordieritu byl rozdrcen na prášek o velikosti zrna mezi dle kap. 3.3.1. DTA. Ve 100 µl Pt-kelímku vsázka vyplnila asi 2/3 objemu. Tepelně zabarvené děje bezprostředně se týkající krystalizace skelné fáze cordieritu začínají měnit průběh křivky okolo 800 °C endotermickým snížením tepelného toku. Na toto snížení navazuje odezva krystalizace, výrazný exotermický pík křivky DTA. Při ochlazování se v intervalu



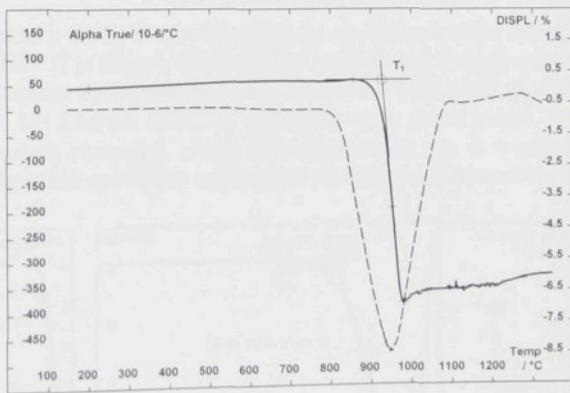
Obr. 42: DTA cordieritu-odezva krystalizace po rychlosti 15 a 25 K.min<sup>-1</sup>. Vzorky Cor25DTA a Cor15.DTA





Obr. 43: Vysokoteplotní část DTA cordieritu (vzorky Cor25DTA a Cor15DTA)

Nejvyšší teplota dilatometrického měření byla stanovena na základě DTA 1350 °C z obavy před možným natavením vzorku a následným zničením vnitřního zařízení dilatometru. Krystalizace se na dilatační křivce projevila intenzivním smrštěním (Obr. 44, 45, 46). Teploty charakteristické pro krystalizaci jsou uvedeny v Tab. 36. Průběh prodloužení v závislosti na teplotě ztrácí stoupající tendenci již při 650 °C. Tam dochází k mírnému smrštění o cca 0,023 % (mezi teplotami 663 a 793 °C), což je asi 2,8  $\mu\text{m}$ . Tento pokles v růstu prodloužení se, stejně jako krystalizace, neprojevil na dilatační křivce druhého cyklu. K vlastnímu projevu krystalizace na dilatační křivce dochází až po dalších 200 °C. Krystalizace cordieritu proběhla velmi intenzivně a v jejím průběhu došlo zřejmě k ohnutí vzorku. Tímto ohybem a následnou ztrátou rovnoběžnosti měřených ploch a tím i stability vzorku lze vysvětlit rozřesenost dilatační křivky za krystalizačním smrštěním a také (i přes zábrus na metalografické brusce) křivky druhotného ohřevu. Na dilatační křivce druhého teplotního cyklu se již žádný děj, způsobující nerovnoměrnosti v průběhu prodloužení vzorku neprojevil. Tepelně zabarvené děje při cca 1300 °C zjištěné DTA se nepodařilo indikovat dilatometrií mj. také z důvodu rozřesenosti záznamu nad teplotou krystalizace a při druhém cyklu v celém intervalu zkušebních teplot.



Obr. 44: Dilatometrická křivka plazmově stříkaného cordieritu a průběh okamžitého TEC (Cor5Dil)

Na ochlazovacích větvích se projevila exotermická reakce pouze v oblasti těsně pod horní teplotou měření (u Cor25DTA). Další děj s uvolněním tepla byl indikován jako vratný proces k transformaci okolo 1300 °C. Podle plošného obsahu píků na křivce DTA vzorku Cor25DTA lze považovat tyto dva děje za vratný tepelně zabarvený děj. Exotermická odezva na transformaci při 1300 °C se projevila i na křivce DTA pro Cor15DTA i když jen velmi slabě (Obr. 43).

Další tepelně zabarvené děje se na křivkách DTA plazmově stříkaného cordieritu při daných parametrech neprojevily.

| Vzorek   | Integrační interval [°C] | Počáteční teplota [°C] | Vrchol píku [°C] | Koncová teplota [°C] | Typ děje (endo-exo) |
|----------|--------------------------|------------------------|------------------|----------------------|---------------------|
| Cor15DTA | 941,5 – 1062,5 (h)       | 976,0                  | 1000,0           | 1020,5               | exo (106,97)*       |
| Cor25DTA | 906,0 – 1091,0 (h)       | 994,5                  | 1018,0           | 1026,5               | exo (115,09)*       |
| Cor25DTA | 1301,5 – 1366,5 (h)      | 1317,0                 | 1343,0           | 1357,5               | endo (2,64)*        |
| Cor25DTA | 1179,0 – 1113,5 (h)      | 1169,5                 | 1151,5           | 1130,0               | exo (2,61)*         |
| Cor15DTA | 1294,0 – 1355,0 (c)      | 1299,0                 | 1335             | 1353,5               | endo (2,04)*        |
| Cor15DTA | 1350,0 – 1317,0 (c)      | 1348,0                 | 1336,0           | 1317,0               | exo (0,19)*         |

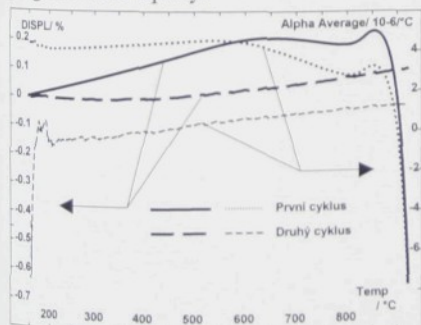
Tabulka 35: DTA nástřiku cordieritu. (h) ohřev, (c) chlazení. \* číslo vyjadřuje entalpii děje v  $\mu\text{V.s.mg}^{-1}$ 

|         | $T_1$<br>[°C] | $T_m$<br>[°C] | $T_2$<br>[°C] | Smrštění<br>mezi $T_1$ a $T_2$ |
|---------|---------------|---------------|---------------|--------------------------------|
| Cor5Dil | 855,4         | 949,0         | 978,5         | 7,135 %                        |

Tabulka 36: Teploty a smrštění v oblasti krystalizace plazmově stříkaného cordieritu

Střední součinitele délkové teplotní roztažnosti byly stanoveny z křivky prvního i druhého ohřevu a jsou uvedeny v Tab. 37. Hodnota smrštění a příslušné teploty v průběhu krystalizace jsou uvedeny v Tab. 36.

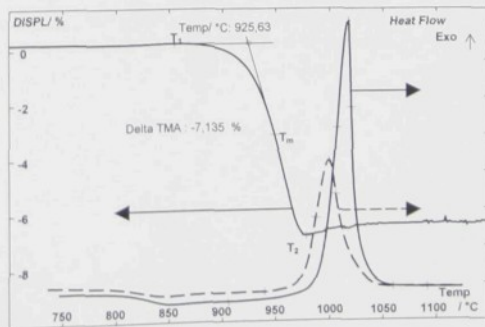
Součinitele byly stanoveny v lineárním úseku do prvního vrcholu na dilatometrické křivce a do prvních projevů krystalizace. Z Tab. 37 je zřejmé, že krystalický cordierit má výrazně menší  $\alpha$  než netransformovaný nástřik. Celá oblast dilatačního měření pro stanovení TEC cordieritu při prvním i druhém ohřevu je na Obr. 45. Z křivek středního součinitele  $\alpha$  je dobře patrné, že krystalický cordierit si zachovává mírně stoupající, téměř lineární tendenci pro  $\alpha$  v celém intervalu. Nestability na počátku měření jsou způsobeny regulačními odchylkami dilatometru od programované teploty.



Obr. 46: Dilatometrická křivka cordieritu do teplot krystalizace (Cor5Dil, Cor5DilII). TEC

| Vzorek    | Teplotní rozsah |            | Koeficient<br>$\alpha_{T_1-T_2}$<br>[ $10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ ] |
|-----------|-----------------|------------|-----------------------------------------------------------------------|
|           | $T_1$ [°C]      | $T_2$ [°C] |                                                                       |
| Cor5Dil   | 200             | 660        | 4,0                                                                   |
| Cor5Dil   | 200             | 855        | 3,2                                                                   |
| Cor5IIDil | 200             | 660        | 1,35                                                                  |
| Cor5IIDil | 200             | 855        | 0,9                                                                   |

Tabulka 37: Střední součinitele délkové teplotní roztažnosti v I. a II. cyklu ohřevu cordieritu



Obr. 45: Porovnání krystalizační fáze DTA (Cor15DTA, Cor25DTA) a dilatometrie (Cor5Dil) pro plazmově stříkaný cordierit

Na Obr. 46 je porovnání krystalizačních oblastí dilatometrického měření a DTA, ze kterého je zřejmý posun krystalizační odezvy v závislosti na použité rychlosti ohřevu.

### Diskuse

Termická analýza i dilatometrické měření plazmově naneseného cordieritu potvrdily výsledky citovaných prací. Tepelně zabarvené děje spojené s krystalizací se objevují při teplotě okolo 840 °C. Pro vratnou transformaci při cca 1340 °C nebylo nalezeno možné přiřazení v literatuře a proto by k popsání děje bylo potřeba dalších analytických metod.

Měřením teplotní roztažnosti bylo potvrzeno, že se cordierit vyznačuje velmi nízkým TEC. Bylo zjištěno, že nepřekrystalizovaný cordierit má vyšší TEC než uspořádanější modifikace po průběhu krystalizace. Závislost polohy odezvy na rychlosti ohřevu při DTA je zobrazena na Obr. 45. Pik vzniklý při vyšší rychlosti ohřevu je podle očekávání větší a je umístěn na vyšších teplotách. Obě odezvy jsou pak umístěny na teplotách vyšších, než je dilatometricky zjištěná krystalizace.

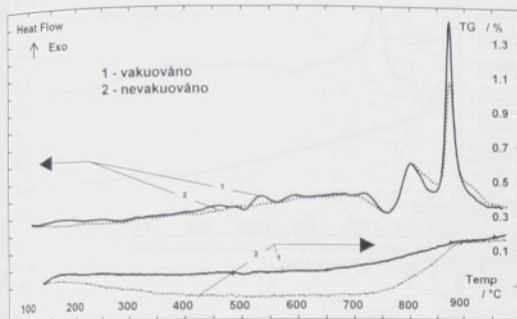


## 4.1.4. Granáty

Almandiny ze dvou různých nalezišť a pyrop, nerosty ze skupiny granátů, byly zkoumány teplotní a termogravimetrickou analýzou pro doplnění dilatometrických měření z [51].

**Pyrop** byl analyzován při teplotním cyklu dle Tab. 23. První analýza byla spuštěna bez předchozí evakuace prostoru vzorku, pouze se zvýšeným průtokem Ar po dobu prvních dvou sekund, výsledná křivka je na Obr. 47.

Druhý vzorek, navážený na stejnou hmotnost jako první, byl evakuován po dobu 10 min rotační vývěvou. Poté byl prostor vzorku opět proplachován zvýšeným průtokem Ar (7 l.hod<sup>-1</sup>) jako v prvním případě. Při měření je průtok stabilně nastaven dle doporučení výrobce na 1 l.hod<sup>-1</sup>. Po ukončení měření byl kelímek se vsázkou ponechán v přístroji a podroben dalšímu teplotnímu cyklu (Obr. 47 a 48). Křivkám DTA na Obr. 47 dominují tři odezvy tepelně zbarvených dějů. Začínají endotermickým pikem s počátkem na

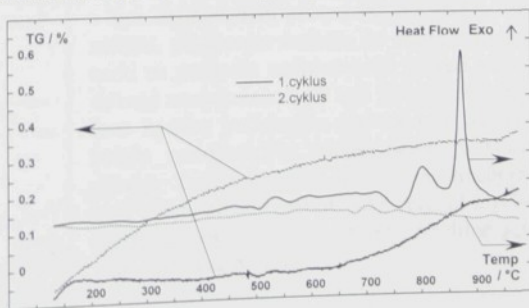


Obr. 47: DTA a TG nástřiku pyropu.(Py10DTA, Py10DTAV) Měření s vakuováním a bez vakuování prostoru vzorku.

| Vzorek   | Integrační interval [°C] | Počáteční teplota [°C] | Vrchol píku [°C] | Konečná Teplota [°C] | Typ děje (endo-exo) |
|----------|--------------------------|------------------------|------------------|----------------------|---------------------|
| PY10DTAV | 720-783* -840            | 725,5                  | 758,5            | 784,3                | endo (8,61)~        |
| PY10DTAV | dtto                     | 784,3                  | 802              | 833                  | exo (10,1)~         |
| PY10DTAV | 847 – 906                | 859,5                  | 872              | 885,5                | exo (33,46)~        |
| PY10DTAP | 710-783* -850            | 715,5                  | 759              | 787                  | endo(9,894)~        |
| PY10DTAP | dtto                     | 787                    | 802              | 838                  | exo(10,5)~          |
| PY10DTAP | 850-911,5                | 860                    | 873              | 888,8                | exo(22,02)~         |

Tabulka 38: Charakteristické teploty na křivkách DTA nástřiku pyropu ze vzdalenosti 400mm. PYIP - bez vakuování, PYIV - s vakuováním. \*teplota přechodu mezi endo- a exotermickým dějem, ~ viz. Tabulka 35

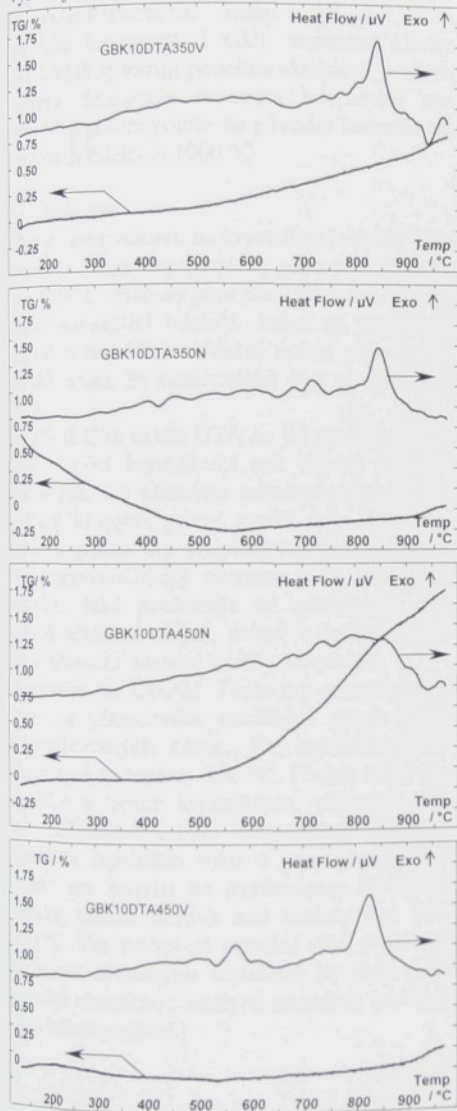
teplotě podle Tab. 38, následované exotermickým pikem a transformační odezvou exotermického charakteru. Teplota mezi endotermickým a těsně navazujícím exotermickým dějem byla odhadnuta z průběhu křivky tepelného toku. Její vypočtená hodnota je konečnou, resp. počáteční teplotou z Tab. 38. Tepelně zbarvený děj mezi 500 °C a 540 °C se projevil výrazněji pouze na křivce vakuovaného vzorku.



Obr. 48: První a druhý cyklus DTA nástřiku pyropu (SD=400mm) (Py10DTAV, Py10DTAIIV)

Termogravimetrická měření v případě vakuovaného i nevakuovaného vzorku prokázala nárůst hmotnosti v oblasti exotermické i endotermické reakce v oblasti od cca 700 do 900 °C. Při druhém cyklu se již tato změna hmotnosti neprojevila.

Křivka DTA druhého cyklu vykazuje pouze známky reakcí okolo 700 °C. Dvojice navazujících píků ani ostrá odezva při cca 870 °C se již neprojevily. Termogravimetrická křivka vykazuje stálý růst hmotnosti již od počátku měření.



Obr. 49: Almandin GBK - DTA a TG nástřiku a vychlazeného vzorku.

**Almandiny.** Silikáty této skupiny byly podrobeny teplotní a termogravimetrické analýze ve stavu po nástřikání a po tepelném zpracování vychlazením. Postup TZ je podrobně popsán v kapitole 3.2.2. Nejvýraznějším dějem na křivkách DTA granátu GBK je exotermický pik na teplotě cca 840 °C (Obr. 49). Tato teplota není u GBK350 ovlivněna tepelným zpracováním. Vlastní odezva má u obou vzorků téměř shodnou velikost (plochu). Průběh tepelného toku v závislosti na teplotě v okolí tohoto píku je ale u jednotlivých vzorků značně rozdílný. Skutečný začátek děje je překryt jinou reakcí, pravděpodobně oxidačně-redukčního charakteru. Ta se vyznačuje nepravidelným zvýšením nulové osy v širokém spektru teplot od cca 350 °C až do převládnutí exotermní reakce související s píkem na 840 °C (resp. 830 °C pro nástřik GBK450). Měřením na vzorku GBK450 bez TZ se nepodařilo identifikovat žádnou výraznou odezvu na tepelně zabarvený děj. Tuto situaci lze vysvětlit průběhem termogravimetrické křivky. Přibývající hmotnost ukazuje na oxidaci, která se na křivkách DTA projevuje exotermickou odezvou. Křivka DTA vzorku GBK450 nástřiku klesá nad teplotami výrazně exotermické reakce rozeznatelné u předešlých vzorků. Tento jev, kdy hladina tepelného toku klesá až k výchozí hodnotě, nastal i u vzorků s lépe definovaným exotermickým píkem. Při měření, při kterém nedošlo ke zvýšení hmotnosti se projevila endotermická reakce následovaná exotermickou při cca 550 °C. Přítomnost kyslíku potřebného pro oxidaci lze vysvětlit nedokonalým vakuováním prostoru vzorku. Toto vysvětlení však zcela neobjasňuje danou situaci, neboť časy čerpání a průplachu Ar byly u všech měření rozdílné jen v toleranci cca 5 min.

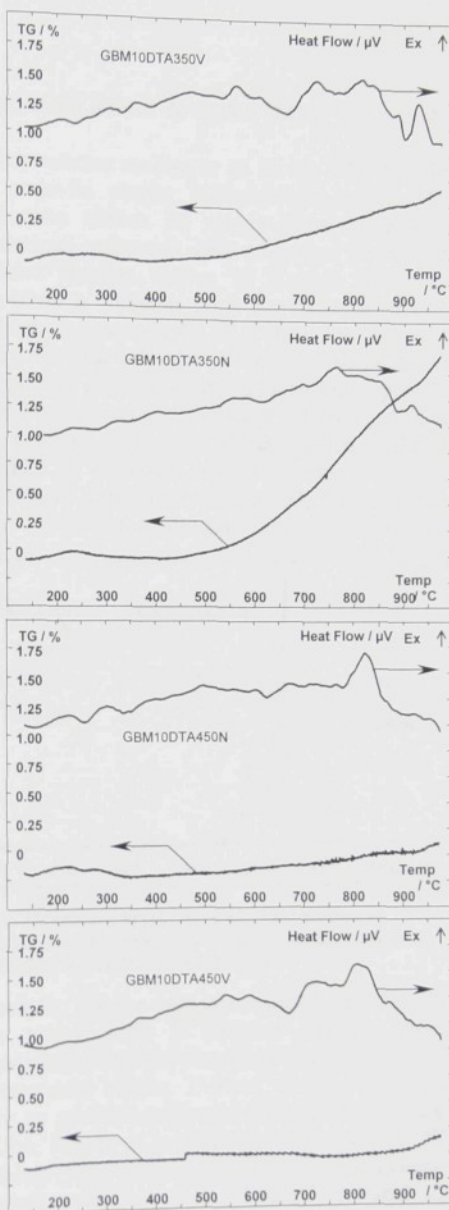
U vzorků GBM byla situace ještě komplikovanější, neboť se podařilo eliminovat oxidaci pouze u měření GBM450-nástřik (Obr. 50). Ostatní křivky DTA jsou značně zkreslené. Oxidační exotermická reakce nastupuje u všech měření při cca 500 až 550 °C. Jejím výsledkem je zvýšení hmotnosti vzorku o 0,5 až 1,75 % původní hmotnosti. I takto zastíněné křivky DTA však vykazují podobné vlastnosti u všech měření. Stoupající tendence k teplotám cca 800 °C a potom pokles na původní hodnotu při teplotách blízkých 1000 °C.

### Diskuse

*Pyrop:* Jako odezvu na krystalizaci nástřiku lze považovat ostrý exotermický pík s počátkem na cca 850 °C. Tomuto píku předchází dvě na sebe těsně navazující odezvy. Jedná se pravděpodobně o redukčně-oxidační reakci přítomných oxidů, s tím, že exotermická část přísluší oxidaci.

Při dalším cyklu DTA se již neobjevila ani reakce před krystalizací ani vlastní krystalizační pík. Na záznamu termogravimetrického měření je dobře patrný rozdíl mezi vakuovaným a pouze Ar proplachovaným vzorkem. Termogravimetrický záznam růstu hmotnosti vzorku, také poukazuje na probíhající oxidačně-redukční reakci, neboť v daném teplotním intervalu dochází k růstu hmotnosti.

*Almandin GBK, GBM:* Tento typ granátu vykazuje po plazmovém nástřikání pouze stopy krystalizovaných částic. Ke krystalizaci dochází v okolí teploty 850 °C. Přesné stanovení začátku a konce krystalizace, případně dějů k ní přiléhajících, bylo znemožněno zvýšenou hladinou tepelného toku a jeho nestabilitou. Tento jev souvisí se zvyšováním hmotnosti vzorků během ohřevu nad teploty cca 700–750 °C. Pro podrobné popsání dějů probíhajících nad uvedenými teplotami by bylo třeba provést chemickou analýzu produktů vznikajících během měření.

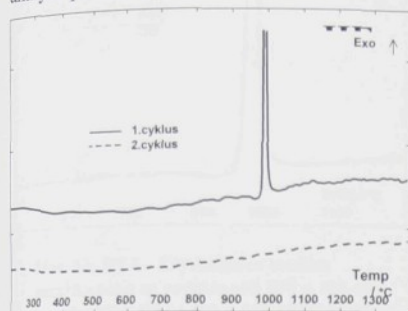


Obr. 50: Almandin GBM - DTA a TG nástřiku a vychlazeného vzorku.



## 4.1.5. Mullit

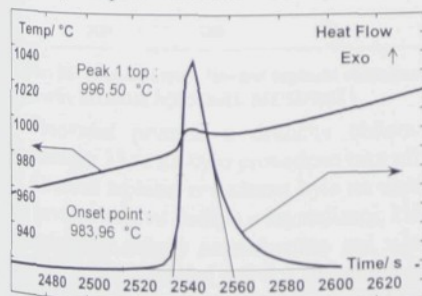
Na nástřících mullitu bylo provedeno dilatometrické měření do teploty 1450 °C a teplotní analýza při různých rychlostech ohřevu.



Obr. 51: DTA nástřiku mullitu. První a druhý ohřev (vzorky MU15DTA400 a MU15DTA400II)

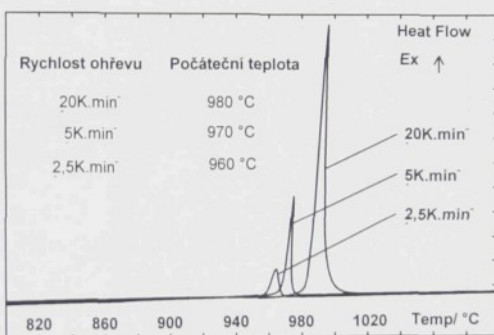
píku doprava. Jev, kdy se vrchol píku nachází v závislosti HF – T na teplotní ose dále než jeho konec (pata), znemožňuje použití výpočtových modulů programu Setsys. Z tohoto důvodu byly také teploty počátku krystalizace určeny vizuálně ze zvětšeného záznamu průběhu tepelného toku.

Odezvy krystalizace při různých rychlostech ohřevu vsázky jsou na Obr. 52. Tepelný tok je znázorněn jako funkce teploty pro lepší názornost posunu teplot jednotlivých píků v závislosti na rychlosti ohřevu. Hodnoty počátečních teplot krystalizace v Obr. 52 jsou zaokrouhlené hodnoty teplot získané ze závislosti



Obr. 53: Detail odezvy krystalizace mullitu při rychlosti ohřevu 20 K.min<sup>-1</sup> (vzorek MU20DTA)

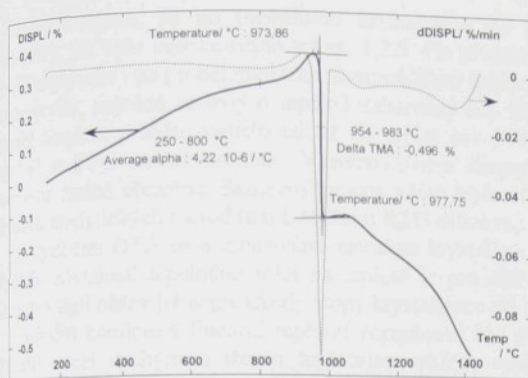
Krystalizace mullitu se na křivce DTA na Obr. 51 projevila ostrým exotermickým pikem. Při druhotném ohřevu již nebyla žádná odezva na krystalizaci zachycena. Jako odezva na krystalizaci nechává rychlost ohřevu 15 K.min<sup>-1</sup> vzniknout vysokému a štíhlému piku. Krystalizace probíhá v teplotním intervalu 40 °C, během kterého stačil vykristalizovat celý objem vsázky. Před počátkem krystalizace (cca 25 °C) došlo ke snížení tepelného toku. Použitá rychlost ohřevu je natolik vysoká, že při exotermické reakci dochází nejen k ohřevu kelímku se vsázkou a jeho bezprostředního okolí (diferenčně zapojený termočlánek), ale i prostoru pece. Následkem tohoto jevu dochází k „uklonění“



Obr. 52: Odezvy krystalizace nástřiku mullitu na křivkách DTA při různých rychlostech ohřevu (vzorky MU2,5DTA, MU5DTA, MU20DTA).

tepelného toku na čase jako například na Obr. 53. Na tomto grafu je zřetelný prudký nástup krystalizace a také zvýšení teploty v peci účinkem exotermické reakce. Zvýšení teploty v peci má vliv na odečtení velikosti teploty píku. V situaci z Obr. 53 jde o zvýšení teploty o cca 10 °C. Teplota píku je tedy vzhledem k teoretickému nárůstu teploty o cca 10 °C menší, tj. 986,5 °C. Podobný problém nastává při výpočtu konečné teploty píku, kde může také dojít ke zkreslení vlivem ohřevu pecního prostoru.



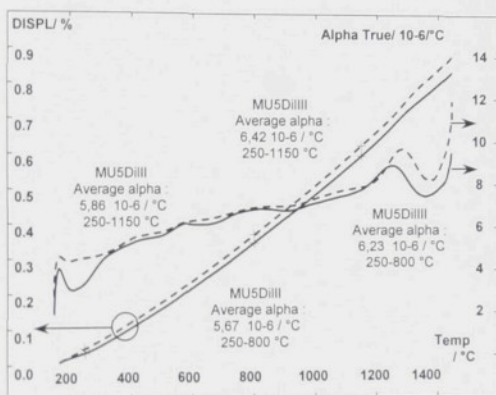


Obr. 57: Dilatační křivka prvního ohřevu nástřiku mullitu (SD=350 mm). Rychlost ohřevu 5 K.min<sup>-1</sup> (vzorek MU5Dil)

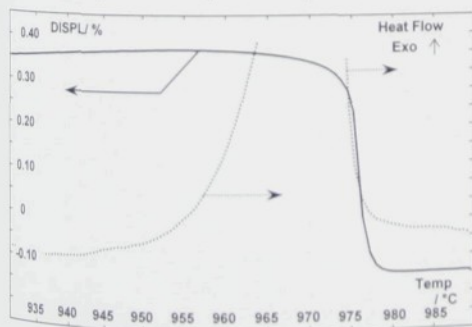
kách roztažnosti nezávisle na počtu ohřevů, což značí jeho neukončenost nebo vratnost (Obr. 58).

Srovnání dilatační křivky a průběhu tepelného toku při stejné rychlosti ohřevu potvrzuje teplotní interval krystalizace (Obr. 59). Krystalizace začíná u paty exotermického píku resp. v těsném okolí maxima dilatační křivky.

Prášek mullitu použitý jako vzorek pro DTA neslinoval ani po druhém teplotním cyklu ani se nepřipekl do Pt kelímku. Ten šel vyprázdnit pouhým vysypáním a vyfouknutím. Obdobná situace byla při měření lineární teplotní roztažnosti. K připečení vzorku na vložné destičky nedošlo ani po třetím teplotním cyklu.



Obr. 58: Dilatace nástřiku mullitu (vzorky MU5DilII a III) druhý a třetí (čárkované) ohřev



Obr. 59: DTA a dilatometrie - oblast krystalizace nástřiku mullitu (SD=350 mm) při rychlosti ohřevu 5 K.min<sup>-1</sup> (vzorek MU5Dil a MU5DTA)

krystalizací. Prodloužení dále roste a je při teplotě cca 980 °C ostře přerušeno krystalizačním smrštěním. Od tohoto bodu se začíná koeficient lineární teplotní roztažnosti rychle měnit.

U dalších dvou teplotních cyklů byla stanovena ještě střední hodnota  $\alpha$  pro rozsah teplot do 1150 °C vzhledem k téměř lineárnímu průběhu tepelné roztažnosti do teplot okolo 1180 °C. Další ohřev vytváří pík na průběhu derivace, který poukazuje na transformaci v tuhém stavu, nebo případně jiné děje. Tento děj se projevuje na derivačních křiv-

### Diskuse

Mullit, díky podílu skelné fáze v nástřiku, prochází při ohřevu krystalizací. Krystalizace byla indikována jak měřením teplotní roztažnosti, tak pomocí DTA. DTA mullitu provedené při různých rychlostech ohřevu prokázalo závislost velikosti a polohy odezvy na rychlosti ohřevu. Se zvyšující se rychlosti ohřevu se krystalizační pík posouval k vyšším teplotám a rostla jeho výška.



Bylo ověřeno, že po proběhnutí krystalizace již mullit neprodělává žádné polymorfni přeměny, jak bylo konstatováno v kap. 1.2.5. Při prvním teplotním cyklu pokračuje smršťování mullitu plynule i po proběhnuté transformaci. Tato fáze smršťování se na průběhu tepelného toku neprojeví, nejedná se tedy o tepelně zabarvený děj. Během dalších ohřevů mullit zachovává téměř lineární průběh roztažnosti až do teplot cca 1180 °C. Při těchto teplotách dochází ke změně a TEC začíná stoupat. V rovnovážném diagramu není v tomto teplotním intervalu uvedena žádná přeměna. Skutečný proces v této teplotní oblasti je možné popsat až s využitím dalších analytických metod (např. teplotní RTG difrakce).

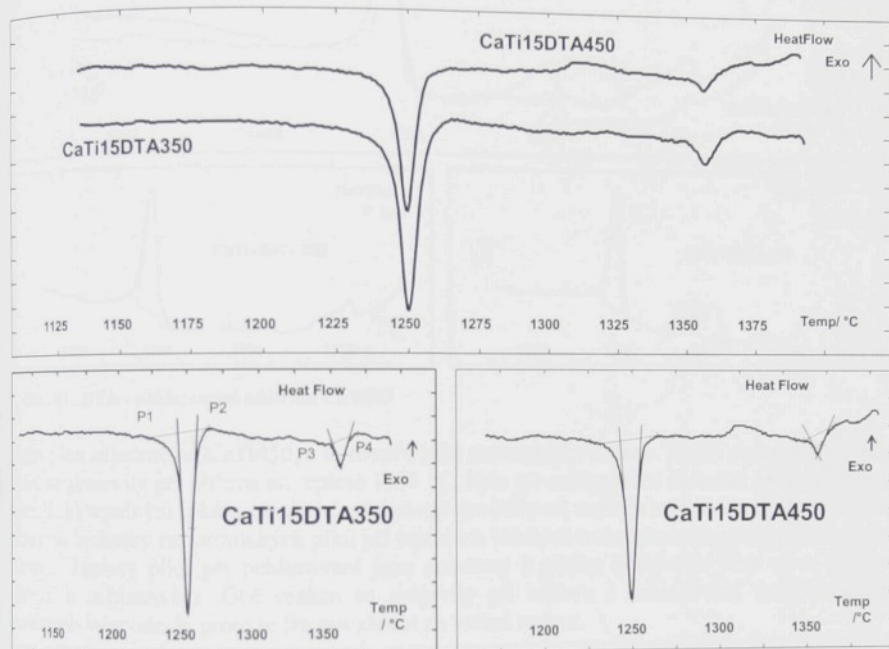
S využitím DTA byla zjišťována závislost krystalizace na použitých stříkacích parametrech. Průběh závislosti tepelného toku na teplotě je pro obě zkoušené stříkací vzdálenosti shodný. Druhý a třetí ohřev již neprokázaly stopy krystalizace při odpovídající teplotě.

Střední koeficient lineární teplotní roztažnosti byl stanoven pro první, druhý i třetí ohřev. Rozdíl mezi druhým a třetím teplotním cyklem vyjádřený rozdílným TEC je důsledkem zpomalení teplotní roztažnosti do teploty cca 300 °C.

## 4.1.6. Perovskit

Perovskit  $\text{CaTiO}_3$  byl zkoumán z hlediska stability plazmových nástřiků při expozici na teploty do 1400 °C. Měření tepelně dilatačního chování bylo uskutečněno v několika cyklech, stejně tak DTA.

Teplotní roztažnost byla měřena při uspořádání vzorku mezi podložnými destičkami z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nástřiky ze stříkáci vzdálenosti 350 a 450 mm byly analyzovány při rychlosti ohřevu 15  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ .



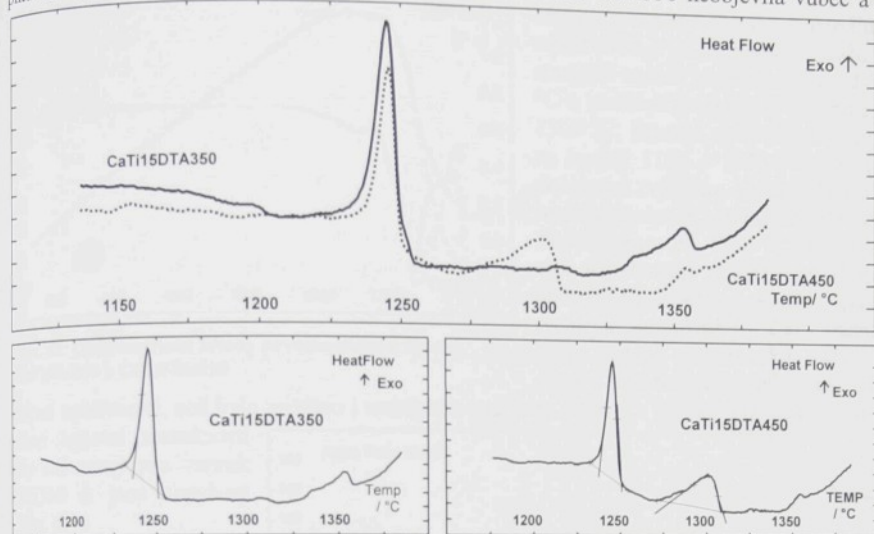
Obr. 60: DTA - ohřev nástřiku  $\text{CaTiO}_3$  v oblasti 1100 – 1400 °C. P<sub>1</sub> - P<sub>4</sub> jsou okraje integračního intervalu.

| Vzorek       | Integrační interval [°C] | Počáteční teplota [°C] | Vrchol píku [°C] | Koncová teplota [°C] | Typ děje (endo-exo) |
|--------------|--------------------------|------------------------|------------------|----------------------|---------------------|
| CaTi15DTA350 | 1221,5 – 1265            | 1243,5                 | 1250             | 1257                 | endo (1,663)*       |
| CaTi15DTA350 | 1350 – 1369              | 1351                   | 1357             | 1363,5               | endo (0,191)*       |
| CaTi15DTA450 | 1232 – 1264,5            | 1243                   | 1250             | 1255,5               | endo (1,372)*       |
| CaTi15DTA450 | 1348 – 1366              | 1351,5                 | 1356             | 1362,5               | endo (0,155)*       |

Tabulka 39: DTA - charakteristické teploty nástřiku  $\text{CaTiO}_3$ , \* viz. Tabulka 35

Na křivkách DTA ohřevu nástřiku  $\text{CaTiO}_3$  (Obr. 60) se projeví dvě endotermické reakce při 1250 a 1356 °C. Obě transformace se projeví téměř shodně pro obě zkoušené stříkáci vzdálenosti. Charakteristické teploty byly vypočteny programem Setsys ze zadaných integračních intervalů, jejichž okrajové teploty jsou vyznačeny v Obr. 60, 61 a číselné hodnoty v Tab. 39, 40.

Během ochlazování se na křivce CaTi450 objevila zřetelná exotermická reakce s vrcholem píku na teplotě cca 1310 °C. Tato reakce se při ochlazování CaTi350 neobjevila vůbec a při



Obr. 61: DTA - ochlazování nástríku CaTiO<sub>3</sub>

ohřevu jen nepatrně na CaTi450, a to rovněž jako exotermická reakce. Menší endotermické píky, které se projeví při ohřevu na teplotě 1356 °C, byly při ochlazování částečně překryty pomalu klesajícím tepelným tokem po skončení teplotní prodlevy na vrcholu teplotního cyklu. Přesto lze rozoznat vrcholky exotermických píků při teplotách blízkých transformacím probíhajícím během ohřevu. Teploty píků při ochlazování jsou posunuty k nižším hodnotám díky vlivu rychlosti ohřevu a ochlazování. Obě reakce se projeví při ohřevu i ochlazování v odpovídajících teplotních intervalech, proto je lze považovat za vratné reakce.

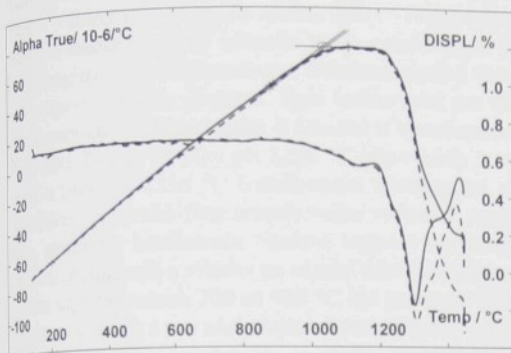
| Vzorek       | Integrační interval [°C] | Počáteční teplota [°C] | Vrchol píku [°C] | Koncová Teplota [°C] | Typ děje (endo-exo) |
|--------------|--------------------------|------------------------|------------------|----------------------|---------------------|
| CaTi15DTA350 | 1255 – 1231              | 1250,5                 | 1245             | 1236,5               | exo (1,884)*        |
| CaTi15DTA450 | 1254 - 1231,5            | 1250                   | 1245,5           | 1238                 | exo (1,605)*        |
| CaTi15DTA450 | 1310 – 1271              | 1278,5                 | 1309,5           | 1301,5               | exo (1,468)*        |

Tabulka 40: DTA - charakteristické teploty při ochlazování nástríků CaTiO<sub>3</sub>, \* viz. Tabulka 35

Vliv stříkací vzdálenosti na polohu píků se neprojevil, avšak lze konstatovat, že stříkání s menšími vzdálenostmi je příčinou větších píků a naopak.

Měření lineární teplotní roztažnosti byla provedena na vzorcích vyříznutých v rovině nástríku. Dilatometrické křivky na Obr. 62 prokázaly stabilní růst, blízký se lineárnímu, do teplot 900 °C. Při vyšších teplotách dochází ke smrštění, které probíhá v několika fázích. Tyto fáze jsou odděleny teplotami přeměn, zjištěných teplotní analýzou. Začátek smrštění se na křivce DTA neprojevil žádnou odezvou. Smrštění v druhém teplotním cyklu začalo probíhat při teplotách vyšších, až od 1250 °C. Do teploty přeměny, která se projevila na derivaci dilatační křivky, sleduje teplotní roztažnost perovskitu při druhém ohřevu lineární průběh, a to u nástríků z obou zkoušených vzdáleností (350, 450 mm).

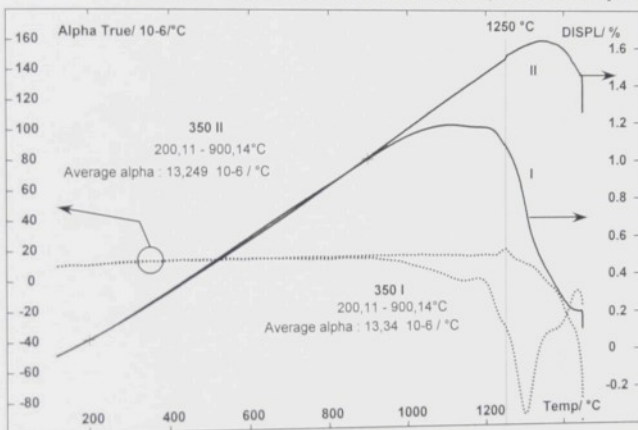




Obr. 62: Dilatometrické křivky prvního ohřevu vzorků CaTi5Dil350 a CaTi5Dil450

stříkací vzdálenosti, což bylo zjištěno i termickou analýzou (Obr. 60, 61, 62, 64). Koeficienty lineárního tepelného roztažnosti byly stanoveny pro vzorek CaTi350 a jsou uvedeny v Obr. 63.

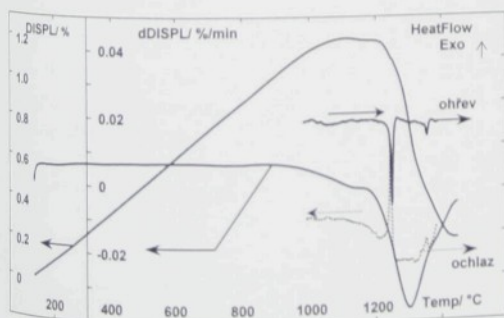
Složením obou typů grafů (Obr. 64) lze získat přehled o tom, jaká fáze smrštnutí nástriku je výsledkem tepelně zabarveného děje a kdy jsou příčinou smrštnutí „mechanické“ pochody, při kterých se nemění hladina tepelného toku během DTA. Termická analýza byla získána při rychlosti ohřevu a ochlazování  $15 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  a měření teplotní roztažnosti při rychlosti  $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ .



Obr. 63: První a druhý ohřev vzorku nástriku perovskitu (vzorek CaTi5Dil350II)

### Diskuse

Nástrik materiálu  $\text{CaTiO}_3$  byl shledán odolným proti účinkům zvýšené teploty až do  $900^\circ\text{C}$ , a to i během ohřevu, který následoval jako první po skončené depozici nástriku. Do těchto teplot je perovskit tvarově stálý. Po smrštnutí při prvotním ohřevu je rozměr vzorku stabilizován do teplot první indikované přeměny. Transformace při  $1250^\circ\text{C}$  svým teplotním intervalem odpovídá přeměně ortorombické modifikace na tetragonální nebo kubickou (viz. kap. 1.2.6.). Změnu



Obr. 64: DTA - dilatometrie, srovnání prvního ohřevu vzorku CaTi5Dil350 a CaTi5DTA350

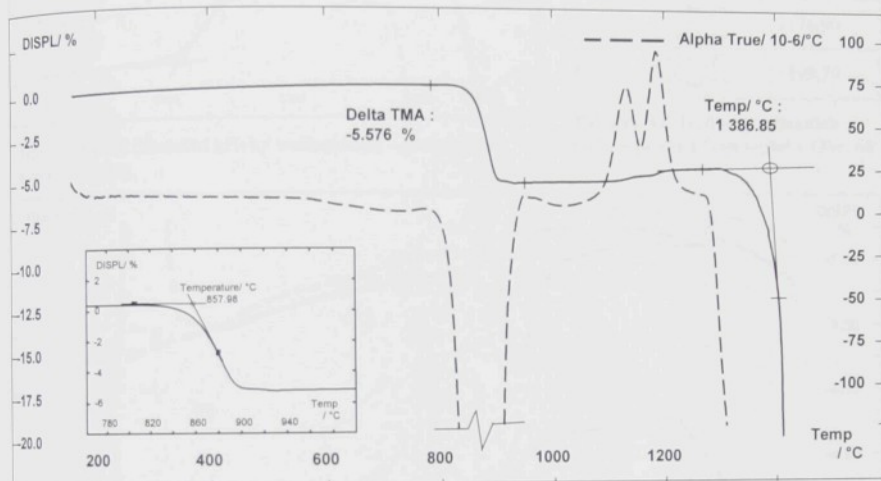
modifikací ortorombické mřížky se nepodařilo zachytit metodou DTA ani dilatometrickým měřením. Vzhledem k tomu, že změna délky vzorku celkové transformace mřížky při 1250 °C se na derivaci dilatační křivky odrazila pouze minimálním pikem, je možné, že transformace proběhla bez zaregistrování dilatometrem. Otázkou zůstává vratná transformace při 1356 °C, která nebyla v dostupné literatuře popsána. Byla indikována pro obě stříkací vzdálenosti ve shodném teplotním intervalu. S přihlédnutím k údajům o transformaci při 1250 °C může být tato rozdělena do dvou fází. Potom by píky při 1250 °C odpovídaly transformaci ortorombické mřížky na tetragonální a píky při 1356 °C transformaci tetragonální mřížky na krychlovou. Při měření teplotní roztažnosti se druhá fáze transformace viditelně projevila pouze změnou na průběhu derivace, příp. středního koeficientu lineární teplotní roztažnosti nebo na průběhu koeficientu lineární teplotní roztažnosti a nikoliv na vlastní dilatační křivce.

Pro teplotní rozsah 200 až 900 °C byl stanoven střední koeficient délkové teplotní roztažnosti jak pro první, tak i pro následující ohřev nástřiku. Hodnoty se liší pouze o cca  $0,1 \cdot 10^{-6}$ , což je při velikosti středního koeficientu  $\alpha$  okolo  $13 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$  hodnota necelého procenta. Z technického hlediska lze tedy považovat koeficient  $\alpha$  v uvedeném teplotním rozsahu za stálý.

## 4.1.7. Wollastonit

Stanovení teplotních vlastností nástřiku wollastonitu bylo provedeno měřením teplotní roztažnosti a diferenciální termální analýzou (DTA). Výsledky fázových přeměn byly zaznamenány rentgenovou difrakcí.

Výchozí fáze prášku pseudo-wollastonitu  $\alpha$ -CaSiO<sub>3</sub> se během průletu plazmatem a v průběhu tuhnutí při tvorbě vrstvy přeměnila na amorfni fázi a  $\beta$ -CaSiO<sub>4</sub> (Larnite). Prostřík wollastonitu obsahoval fázi  $\alpha$ -CaSiO<sub>3</sub> a amorfni fázi.



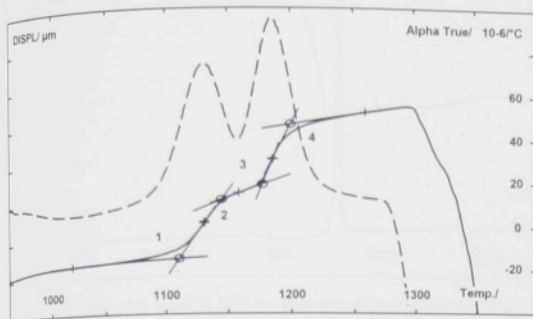
Obr. 65: Teplotní roztažnost wollastonitu, průběh skutečné hodnoty TEC (vzorek WSDil)

| Teplotní interval[°C] | TEC[ $\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ] |
|-----------------------|---------------------------------------|
| 200 – 500             | 9,22                                  |
| 580 – 740             | 2,92                                  |

Tabulka 41: TEC nástřiku wollastonitu do teploty krystalizace (WSDil)

Dilatometrické měření bylo provedeno na vzorku o rozměrech 10x5x3 mm do teploty 1400 °C, rychlostí ohřevu 5 K.min<sup>-1</sup> (Obr. 65, Tab. 41). I přes deklarovanou hodnotu teploty tání 1540 °C [42], [80], [81] došlo již při 1350 °C k pochoďům, které při necelých 1400 °C vedly ke zhroucení vzorku. Vzorek se ohnul a natavil na stěnu korundové trubice držáku vzorku. Měřicí zařízení bylo nejdříve hrubě mechanicky očištěno a poté rozpouštěním v HF a postupným odškrabáváním produktů leptání zbaveno zbytků wollastonitu. Na dilatometrické křivce (Obr. 65, 66) je zřetelně rozeznatelná oblast fázových transformací. Teploty transformací byly určeny pomocí programu "Processing" ze software SETSOFT, stejným způsobem jako T měknutí wollastonitu (Obr. 65). Na křivce průběhu skutečného  $\alpha$  jsou, kromě minima okolo teploty 857 °C, ještě dvě zřetelná maxima při teplotách na Obr. 65.

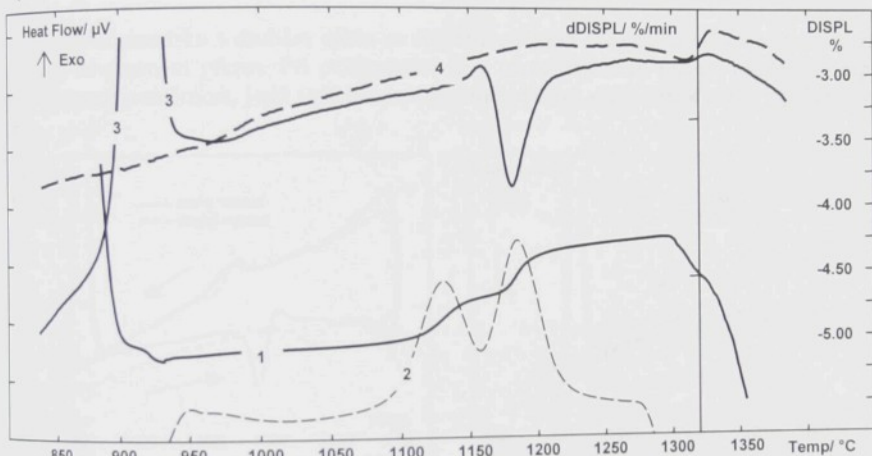




Obr. 66: Detail dilatační křivky wollastonitu – první ohřev (vzorek W5Dil)

| Teplota číslo | Inflexní body [°C] | Výsledná teplota [°C] |
|---------------|--------------------|-----------------------|
| 1             | 1020,04            | 1110,82               |
|               | 1131,39            |                       |
| 2             | 1130,84            | 1144,76               |
|               | 1158,25            |                       |
| 3             | 1158,25            | 1176,90               |
|               | 1185,48            |                       |
| 4             | 1185,20            | 1199,79               |
|               | 1259,39            |                       |

Tabulka 42: Hodnoty inflexních bodů a příslušných teplot v Obr. 66

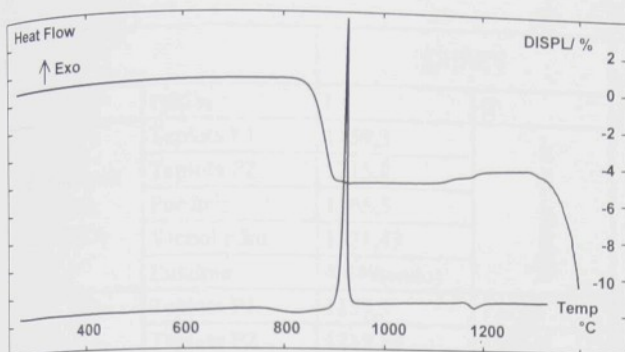


Obr. 67: Vysokoteplotní oblast wollastonitu. 1-dilatační křivka (prodloužení v %) (vzorek W5Dil), 2-derivace kř.1, 3-DTA první ohřev nástřiku (vzorek W15DTAN), 4-DTA druhý ohřev nástřiku (vzorek W15DTANII)

Během těchto přeměn se vzorek prodloužil o 0,796 % (mezi teplotami 1020,04 °C a 1259,39 °C). Pouze druhá ze změn se odrazila také na křivce DTA, což je patrné z Obr. 67. Jedná se o endotermickou reakci, která se projevila pouze při prvotním ohřevu. Počátek měknutí wollastonitu se na křivce DTA projevil zřetelným poklesem hodnoty tepelného toku již od 1330 °C. Měknutí wollastonitu je děj jehož nástup lze pozorovat již od teploty 1295 °C.

Nejvýraznějším jevem na dilatometrické křivce i na křivce DTA je smrštění začínající na teplotě 857 °C a jemu odpovídající exotermický pik na teplotě 910 °C (Obr. 68). Děje bezprostředně předcházející fázové transformaci začínají již při 730 °C, což vyplývá z měření DTA. Tato transformace se začala na dilatační křivce projevovat až při 858 °C. Výše uvedené počátky dějů v plazmovém nástřiku wollastonitu jsou, vzhledem k obtížnému určení přesného počátku děje, v souladu s teplotou fázové transformace 995K resp. 722 °C uváděnou v [81].

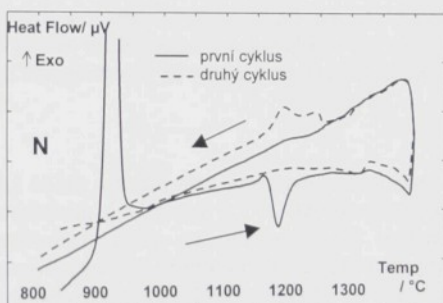
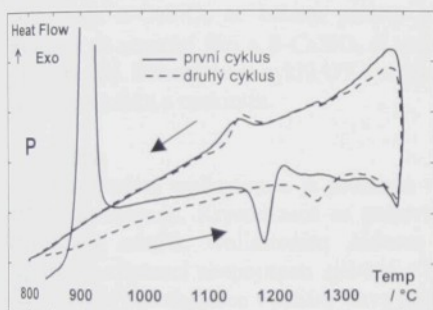
Sestupné větve měření DTA prokázaly rozdíl mezi nástřikem a prostřikem. Zatímco výsledky DTA prostřiku lze z kvalitativního pohledu považovat za shodné (sestupná větve), na DTA ná-



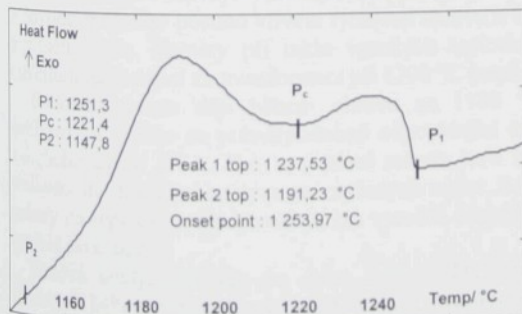
Obr. 68: Dilatační a DTA křivky plazmového nástřiku wollastonitu ze vzdálenosti 400 mm (vzorky W15Dil, W15DTAN)

rychlosti ohřevu, resp. ochlazování s tím, že velikosti entalpií protilehlých piků jsou téměř shodné.

Při ohřevu prostřiku v druhém cyklu se objevila od 1235 °C endotermická reakce, která se projevila nevýrazným pikem. Při ochlazování se v obou případech měření okolo této teploty projevila nestejnoměrnost, jejíž vyhodnocení je však obtížné vzhledem k nízké tepelné odezvě děje.



Obr. 69: DTA - vysokoteplotní oblasti prostřiku (P) (vzorky W15DTAP, W15DTAPII) a nástřiku (N) (vzorky W15DTAN, W15DTANII), wollastonitu



Obr. 70: DTA (II. cyklus) ochlazování nástřiku wollastonitu (vzorek W15DTANII)

střiku se projevila až při druhém cyklu exotermická reakce. Tuto transformaci tvoří dva přilehlé píky s vrcholy na teplotách z Obr. 69, 70.

Jiná situace nastává při ochlazování prostřiku (Obr. 69). Exotermická reakce nastává při prvním i druhém cyklu. U prvního je však odezva téměř dvakrát větší než exotermická. Během druhého cyklu se projevila posun transformací vlivem protilehlých piků jsou téměř

Vzorky prášku po DTA vykazovaly velmi dobrou soudržnost. Vsázka byla spečena tak, že se oddělila od obvodových stěn kelímku a zůstala zachycena na výstupku ve dně. To působilo značné potíže při čištění kelímku pro další měření. Mechanické čištění v ultrazvukové lázni nebylo účinné. Kelímek se podařilo vyčistit až po cca 1/2 hod ponoření do 50 % HF. Významné teploty DTA jsou shrnuty v Tab. 44.

|                                  |             | OHŘEV       |                | OCHLAZOVÁNÍ    |                                       |
|----------------------------------|-------------|-------------|----------------|----------------|---------------------------------------|
|                                  | cyklus      | I           | II             | I              | II                                    |
| Wollastonit<br>nástřík<br>400DTA | Teplota P1  | 1159,3      | Neprojevila se | Neprojevila se | Pík se dvěma<br>vrcholy<br>Viz Obr. 6 |
|                                  | Teplota P2  | 1215,8      |                |                |                                       |
|                                  | Počátek     | 1165,5      |                |                |                                       |
|                                  | Vrchol píku | 1181,43     |                |                |                                       |
|                                  | Entalpie    | 4,449(endo) |                |                |                                       |
| Wollastonit<br>prostřík DTA      | Teplota P1  | 1159,3      | 1219,8         | 1183,0         | 1182,8                                |
|                                  | Teplota P2  | 1215,83     | 1320,4         | 1108,1         | 1107,9                                |
|                                  | Počátek     | 1164,7      | 1235,3         | 1175,9         | 1180,0                                |
|                                  | Vrchol píku | 1187,6      | 1267,4         | 1146,6         | 1152,0                                |
|                                  | Entalpie    | 5,846(endo) | 2,95(endo)     | -2,369(exo)    | -2,411(exo)                           |

Tabulka 43: Význačné teploty [°C] transformací nástříku a prostříku pseudowollastonitu při ohřevu a ochlazování během prvního a druhého cyklu měření DTA.

**Fázová analýza** byla provedena na vzorcích výchozího prášku, prostříku, vlastního nástříku a na vzorku prášku prošlém dvakrát teplotním cyklem měření DTA. Výchozí fáze prášku pseudowollastonitu  $\alpha$ -CaSiO<sub>3</sub> se během průletu plazmatem a v průběhu tuhnutí při tvorbě vrstvy přeměnila na amorfní fázi a  $\beta$ -CaSiO<sub>4</sub> (Larnite). Prostřík wollastonitu obsahoval fázi  $\alpha$ -CaSiO<sub>3</sub> a amorfní fázi. Během dvou cyklů DTA wollastonit transformoval za vzniku pseudowollastonitu, cyklowollastonitu a rankinitu.

### Diskuse

V nástříkaném wollastonitu je přítomen vysoký obsah amorfní fáze, která při teplotě okolo 855 °C krystalizuje. Krystalizace se projevuje smrštěním o více než 5,5 %. Do této teploty neprodlává nástřík wollastonitu žádnou transformací. DTA ani dilatometrická měření nepotvrdila existenci nespojitosti zjištěné v Ramanově spektru a měřením tepelné kapacity při 722 °C. Další transformace v tuhém stavu prokázané během ohřevu měřením délkové roztažnosti při 1110 °C a 1176 °C nelze jednoznačně přiřadit literárním odkazům, neboť rovnovážná teplota transformace wollastonit-pseudowollastonit je cca 1125 °C. Tato teplota leží mezi oběma piky na derivaci dilatační křivky. Pravděpodobnější je přiřazení teploty transformace k vyšší z nich z důvodu možného posunu vlivem rychlosti ohřevu a vzhledem k odrazu transformace na křivce tepelného toku. Poměry při takto vysokých teplotách navíc komplikuje počínající měknutí materiálu následující za transformací při 1200 °C (např. Obr. 65).

Endotermickému ději během ohřevu na 1180 °C neodpovídá žádná transformace při ochlazování, přesto se pravděpodobně odpovídající exotermický pik objevuje při ochlazování z druhého cyklu DTA. Pro vysvětlení tohoto jevu by zřejmě bylo potřeba podrobit nástřík wollastonitu difrakční analýze za zvýšených teplot. Rozdíl mezi velikostmi píků, které si podle polohy na teplotní ose odpovídají, lze vysvětlit částečným natavením a překrystalizací přímo ze vzniklé taveniny.

Fázová analýza prášku po dvou cyklech DTA prokázala přítomnost minimálně tří fází vzniklých během krystalizace (viz Obr. 69), transformace při teplotách 1100 až 1200 °C, nebo vlivem částečného natavení při teplotách okolo 1400 °C. Je však třeba podotknout, že produkty vznikající při ohřevu wollastonitu nejsou stabilizovány do nízkých teplot. Fáze nalezené ve



vzorku při pokojové teplotě tedy neodpovídají fázovému složení wollastonitu nad teplotami 1050 °C až 1100 °C.

Nástřík wollastonitu je do teplot krystalizace materiálem, který vykazuje stabilní chování. Jeho nasazení do teplot 800 °C, nebo po proběhnutí krystalizace do 1150 °C, není omezeno náhlými rozměrovými změnami.

## 4.2. SHRNUÍ VÝSLEDKŮ

Plynulý ohřev materiálu nástřiků způsobil u všech zkoumaných materiálů nástřiků změny, které se při dalším ohřevu neprojeví. Kromě těchto nevratných změn byly indikovány i změny vratné, ke kterým došlo při každém ohřevu ( $\text{CaTiO}_3$ ). Některé z dějů byly doprovázeny tepelnými odezvami, jiné se projeví pouze změnou délky vzorku při měření teplotní roztažnosti. Na všech materiálech probíhalo měření po sejmutí z podložky, a tak byl vyloučen její vliv na chování nástřiku během zkušební ohřevu.

Z prvních cyklů provedených měření teplotní roztažnosti u materiálů s vysokým podílem skelné fáze ve struktuře vyplynulo, že největší smrštění vlivem krystalizace proběhlo u čediče. Toto smrštění, v rozsahu až 9 %, proběhlo při teplotách cca 750 – 800 °C na rozdíl od ostatních materiálů, u kterých krystalizace proběhla při teplotách o 150 – 250 °C vyšších. Nejmenší smrštění během krystalizace bylo naopak zaznamenáno u mullitu, který se vyznačoval také nejvyššími teplotami počátku krystalizace.

Při plynulém ohřevu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a perovskitu bylo během prvního cyklu zaznamenáno smrštění, které se neprojevilo tepelnou odezvou při DTA. V případě  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i perovskitu se toto smrštění v druhém cyklu ohřevu již neprojevilo a dilatační křivky se blížily lineárnímu průběhu až do teplot transformace (u  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nebyla dosud transformace při 1365 °C identifikována).

Doplnění tepelně dilatačního měření o DTA umožnilo rozlišit děje v materiálu podle tepelné odezvy. Například při prvním cyklu ohřevu nástřiku technického korundu lze díky DTA rozlišit smrštění způsobené transformací fáze  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  na  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  a smrštění způsobené slinovacími pochody. Podobně je tomu i u ostatních materiálů zkoumaných v této práci. Krystalizace materiálů na bázi silikátů se projeví na průběhu tepelného toku při DTA zpravidla ostrým píkem a současně ve stejném rozsahu teplot rychlým smrštěním. Také při změně uspořádání perovskitu byly zaznamenány odezvy jak na průběhu dilatace, tak i na křivce DTA v odpovídajících teplotních intervalech. Zmínka o spojení těchto dvou analytických metod nebyla ve studované literatuře nalezena, přitom lze s jeho pomocí získat ve značné míře ucelenější představu o tepelně indukovaných dějích v PDM (plazmově deponovaných materiálech) a nejen v nich.

S výjimkou technického korundu nebyly samonosné prvky z materiálů zkoumaných v této práci dosud běžně používané v průmyslové praxi. Stanovení koeficientů teplotní roztažnosti a jejich vývoje at' již v závislosti na teplotě nebo na pořadí cyklu ohřevu a také znalost teplot transformací v tuhé fázi a dalších teplem vyvolaných dějů v PDM umožní značně postoupit kupředu v procesu uvádění těchto materiálů do oblasti každodenního využití v technické praxi.

Z vědeckého hlediska lze spatřovat přínos této práce v otevření problematiky krystalizace ne-tradičních plazmově stříkaných materiálů, zejména silikátů. V případě nástřiku granátů vstupují do zorného úhlu studia tepelných vlastností PDM ještě další jevy, které se projeví různě velkými odezvami při termogravimetrické analýze. Pro perovskit, který si jako jediný z nových materiálů zachoval svou krystalickou strukturu i po rychlém přechlazení při dopadu na podložku, je také možné konstatovat, že vlastnosti nástřiku se liší v porovnání s materiálem vyrobeným běžným keramickým postupem. Změny délky vzorku probíhající v prvním cyklu ohřevu se totiž neprojeví při dalších ohřevech.

Na základní popis průběhů krystalizace amorfních nástřiků lze navázat dalšími pracemi, ve kterých bude upřesňován vlastní proces krystalizace keramických materiálů. V následném vědeckém zkoumání lze kromě krystalizace sledovat i jiné vlastnosti amorfních materiálů. Tyto vlastnosti, jako například abrazivzdornost, odolnost proti tepelným šokům, mechanické vlastnosti nástřiků i samonosných prvků nebyly u materiálů tohoto typu dosud studovány. Lze předpokládat, že se budou lišit od materiálů běžně v keramickém průmyslu používaných, většinou krystalických.

## 5. ZÁVĚRY

Plazmové stříkání a zejména pak rychlé ochlazování deponovaného materiálu po vlastním nanesení způsobilo u nástríků obsahujících  $\text{SiO}_2$  vznik amorfni struktury. V případě  $\text{Al}_2\text{O}_3$  došlo během prvotního ohřevu k transformaci mezi modifikacemi  $\alpha$  a  $\gamma$ . V nástríku perovskitu ke změnám v krystalografickém uspořádání nedošlo, pouze při prvním ohřevu nad  $900^\circ\text{C}$  se projevilo smrštění způsobené pravděpodobně slinovacími pochody, neboť nebylo indikováno DTA.

Pro zkoumané materiály byly na samonosných částech nástríků stanoveny koeficienty lineární teplotní roztažnosti. Hodnoty byly vypočteny v teplotních intervalech do teploty krystalizace, případně transformace materiálu. Dolní teploty intervalů pro výpočet TEC byly omezeny rozsahem instalovaného termočlánku a počátečními nestabilitami měření, například u mullitu v jeho druhém cyklu ohřevu. Horní teploty pak určovaly počátky krystalizace nebo transformace zkoumaného nástríku.

Teploty počátků krystalizace případně transformací byly stanoveny jak měřením teplotní roztažnosti, tak i pomocí DTA. Dominantním tepelně zabarveným dějem pro technický korund je transformace  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  na  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Tato transformace se zřetelně projevuje i na dilatační křivce. Plazmové nástríky cordieritu, mullitu a wollastonitu mají po nástríku vysoký obsah amorfni fáze a při ohřevu krystalizují v krátkém teplotním intervalu. Nástríky z materiálů typu granátu a čediče krystalizují pozvolnějším způsobem s přednostním vylučováním pravděpodobně  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , jehož částice působí jako zárodky pro další krystalizaci. Perovskit vzhledem k nepřítomnosti amorfni fáze v nástríku neprokázal krystalizační odezvu.

Dilatometrickou analýzou technického korundu bylo potvrzeno, že lineární roztažnost ve směru stříkání je stejná jako v rovině nástríku. Transformace fáze  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  na  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  probíhá naopak nestejnoměrně ve směru kolmém a rovnoběžném s rovinou nástríku, protože transformační smrštění v rovině nástríku je menší než ve směru stříkání. Ostatní smršťovací pochody jsou obdobné v obou směrech. Měřením teplotní roztažnosti jednotlivých sekcí stopy nástríku byly potvrzeny předpoklady o rozložení obsahu  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  a tím i vlastností nástríku v závislosti na vzdálenosti zkoumaného vzorku od trajektorie průsečíku osy hořáku s rovinou nástríku. Porovnáním vzorků stříkaných ze dvou různých stříkacích vzdáleností byla potvrzena malá citlivost technického korundu na změnu technologických parametrů.

Odezva na krystalizaci má zpravidla podobu výrazného, úzkého a vysokého píku na křivce DTA a intenzivního smrštění v řádu několika desetin až několika % na dilatační křivce. U všech zkoumaných materiálů s podílem skelné fáze ve struktuře nástríku proběhla krystalizace v plném rozsahu již při prvním ohřevu, při dalších tepelných cyklech již nebyla krystalizační odezva zaznamenána. Krystalizace mullitu a cordieritu byla zkoumána pomocí DTA při různých rychlostech ohřevu a byla potvrzena závislost nejen polohy, ale i velikosti odezvy při DTA na rychlosti ohřevu. Pro technický korund, almandin, mullit a perovskit byl navíc zkoumán vliv stříkací vzdálenosti na následné teplotní chování nástríku.

Materiál perovskit ( $\text{CaTiO}_3$ ) se projevil mimořádně vysokým TEC a odolností do teplot  $900^\circ\text{C}$ , při dalším ohřevu až do  $1250^\circ\text{C}$ . Byly stanoveny teploty reverzibilních transformací.  $\text{CaTiO}_3$  je materiál, který nereaguje s  $\text{Al}_2\text{O}_3$  při teplotách do  $1450^\circ\text{C}$ . Vzhledem k jeho „necitlivosti“ na technologické parametry a vysokému TEC je nadějným materiálem pro nejrůznější technické aplikace v kombinaci s ocelí, případně jinými kovovými slitinami obecně.

Všechny vzorky nástríků pro dilatační měření byly zhotoveny ze samonosných prvků sejmutých z podložky patentovaným postupem využívajícím rozdílné tepelné roztažnosti povlaku a podložky nebo vlivem použití specifických technologických parametrů.



při měření teplotní roztažnosti byla použita rychlost  $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  vzhledem k převažujícímu použití v citovaných pracích. Termickou analýzou byly zkoumány vzorky hmotnosti 30 – 100 mg při rychlostech ohřevu  $2,5 - 20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Analýza chování plazmově deponovaných materiálů využívající dilatometrie, DTA a termogravimetrie se plně osvědčila při zjišťování přítomnosti a polohy tepelně indukovaných dějů. Porovnání výsledků těchto metod umožnilo určit původ tepelně indukovaných dějů přesněji, než by tomu bylo při použití jednotlivých metod.

Nástřiky materiálů s vysokým podílem skelné fáze ve struktuře lze pro technické aplikace doporučit z hlediska teplotní stability pouze do teplot krystalizace, neboť objemové změny způsobené krystalizací silně mění v krátkém teplotním intervalu geometrické rozměry materiálů nástřiku.

Z hlediska tepelných dějů v plazmově deponovaných materiálech (PDM) jsou provedená měření úvodem do problematiky dosud nepoužívaných materiálů pro plazmové stříkání (čedič, granáty, perovskit, wollastonit). Měření teplotně-dilatačního chování a určení tepelně indukovaných dějů v PDM tohoto typu dosud nebylo publikováno. Výsledky měření potvrzují skutečnost, že vlastnosti PDM jsou rozdílné od vlastností materiálů zhotovených postupy klasické keramické výroby. V případech již použitých PDM ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , cordierit, mullit) byly ověřeny průběhy krystalizace či teplotní intervaly transformací. Průběhy krystalizace jednotlivých nástřiků mohou být využity pro další sledování pomocí teplotní RTG difrakce. Právě intervaly teplot krystalizace budou užitečné v případě dalšího podrobného zkoumání průběhů krystalizace nástřiků. Naměřené teplotní intervaly krystalizace jsou základním předpokladem pro vývoj postupů výroby částečně krystalických a amorfních materiálů zhotovených plazmovou deposicí.

Další výzkum může být zaměřen do oblasti popisu produktů krystalizace a transformací za vysokých teplot. Pro tyto práce bude třeba využít dalších analytických technik, např. vysokoteplotní RTG difrakce. Popis struktury nástřiku po proběhnuté krystalizaci lze provést optickou, případně elektronovou mikroskopií po ohřevu nástřiku těsně nad teploty ukončení krystalizace, které byly stanoveny v této práci.

Výsledné teploty přeměn a procesy zjištěné v této práci byly využity pro upřesnění technologických parametrů plazmového stříkání. Na základě dosažených výsledků lze nyní přesněji volit přídavné materiály podle požadovaných vlastností a předvídat jejich chování při tepelné expozici. S výhodou je možno výsledků použít pro předpověď chování povlaků na kovových podložních materiálech.

*Autorovy publikované práce se vztahem k tématu dizertace*

1. Rohan, P., Chráska, P., Ctibor, P., Neufuss, K.: Relation between thermal expansion coefficient and porosity in thick zircon and alumina coatings, ITSC 2000, Montreal, 2000
2. Ctibor, P., Rohan, P., Neufuss, K., Kolman, B., Dubský, J., Chráska, P.: Plasma spraying of Titanates I, ITSC 2000, Montreal, 2000
3. Ctibor, P., Rohan, P., Kolman, B., Dubský, J., Chráska, P.: Plasma spraying as a technique for preparation of dielectric ceramics, Metal 2000, sborník přednášek No.514, 2000
4. Neufuss, K., Ilavský, J., Kolman, B., Dubský, J., Rohan, P., Chráska, P.: Variation of plasma spray deposits microstructure and properties formed by particles passing through different areas of plasma jet, Ceramics-Silikáty v tisku, 2000
5. Ctibor, P., Kolman, B., Rohan, P.: Chemical and Microstructural Changes in Plasma Sprayed  $\text{MgTiO}_3\text{-CaTiO}_3$  System During Subsequent Annealing, proceedings of the 4<sup>th</sup> European Microbeam Analysis Society Regional Workshop, Ed. By V. Starý, K. Mašek, K. Horák, publ. By FME Czech Technical university in Prague, 2000, p.198

## LITERATURA

- 1 Boulous, M.L., Fauchais, P., Heberlein, J., Hrabovský, M., Pfender, E.: Thermal plasma technology, Summer school on plasma chemistry – ISPC-14 Praha, 1999
- 2 Sampson, E.R.: Cored Wire application using electric arc spray (TAFA Inc.) Proceedings of ITSC 98 Nice, France, 1998
- 3 Thorpe, M.L.: Thermal spray industry in transition, Advanced materials and processes vol.5 p.50-61, 1993
- 4 Shao Long Chen: Deposition of Alumina Coatings by Atmospheric Plasma Spraying, Thesis, Tampere University of Technology pub.127, 1993
- 5 Loch, M., Barbezat, G.: Thermal sprayed thin coatings produced by LPPS, Proc. UTSC Dusseldorf, p. 278-281, 1999
- 6 Matejka, D.-Benko, B.: Plazmové striekanie kovových a keramických práškov, ALFA Bratislava, 1988
- 7 Firemní materiály: SNMI Avignon, Francie, 1998
- 8 Neufuss, K., Ilavský, J., Kolman, B., Dubský, J., Rohan, P., Chráska, P.: Variation of plasma spray deposits microstructure and properties formed by particles passing through different areas of plasma jet, Ceramics-Silikáty v tisku, 2000
- 9 Vardelle, M.: Osobní sdělení
- 10 Ctibor, P., Kolman, B.: Splat evaluation in thermal spraying, 4th Multinational congress on electron microscopy, proceedings, 1999
- 11 Ilavský, J., Allen, J.A., Long, G.G., Krueger, S.: Influence of spray angle on the pore and crack microstructure of plasma sprayed deposits, Journal of the american ceramic society, vol. 78, 1996
- 12 Neufuss, K., Chráska, P., Kolman, B., Sampath, S., Trávníček, Z.: Properties of Plasma-Sprayed Freestanding Ceramic Parts: Journal of Thermal Spray Technology 6 (4), 1997
- 13 Gansert, R., Sampath, S., Berndt, C.C., Herman, H., Chráska, P.: Free-Standing Ceramic Forms Fabricated By Plasma Technology, Proceedings of National Thermal Spray Conference, Houston, Texas, 1995
- 14 Ambrož, O.-Kašpar, J.: Žárové nástřiky a jejich průmyslové využití, SNTL, 1990
- 15 Písačka, J.: Transmisní elektronová mikroskopie rozhraní plazmově nanesená vrstva – podložka, Doktorská disertační práce, FE ČVUT Praha, 1998
- 16 Kuncipál, J.-Pilous, V.-Dunovský, J.: Nové technologie ve svařování, SNTL, 1984
- 17 Chráska, P.-Hrabovský, M.: An Overview of Water Stabilized Plasma Guns and Their Applications, Inter. Thermal. Spray Conf. Orlando USA, 1992
- 18 Hrabovský, M., Konrád, M., Kopecký, M., Sember, V.: Processes and Properties of Electric Arc Stabilized by Water Vortex, Transactions on plasma science, vol. 25, no. 5, 1997
- 19 Gerdien, H.-Lotz, A.: Wiss.Veröffentlichungen Siemenswerk, vol.2.p.489, 1922
- 20 Maecker, H.: Ein Lichtbogen für hohe Leistungen, Z.f.Phys., vol.129, p. 108-122, 1951
- 21 Burnhorn, R.-Maecker, H.: Feldstärkemessungen an wasserstabilisierten Hochleistungsborgen, Z.f.Phys., vol 129, p. 369-3761, 1951
- 22 Veselý, V., Kugler, T.: 3rd Inter. Metal Spray Conference, Madrid, Spain, 1962
- 23 Gross, B., Grycz, B., Miklossy, K.: Plasma Technology, London Iliffe Books, Ltd., 1968
- 24 Hlaváč, J.: Základy technologie silikátů, SNTL, ALFA, Praha, p.121-123, 1988
- 25 Zhou, R.S., Snyder, R.L.: Structures and Transformation Mechanisms of the  $\eta$ ,  $\gamma$  and  $\theta$  Transition Aluminas, Acta crystallographica vol.47, p.617-630, 1991



- 26 Pospíšil, Z., Koller, A., kol.: Jemná keramika-úvod a základy technologie SNTL, ALFA, Praha, 1981
- 27 Kendall, K.: Influence of Powder Structure on Processing and Properties of Advanced ceramics, Powder technology vol.58(3), p.151-161, 1989
- 28 Chu, M.Y., Dejonghe, L.C., Lin, M.K.F., Lin, F.J.T.: Precoarsening to Improve Microstructure and Sintering of Powder Compacts, J. of the Am. Cer. Soc. vol.74 (11), p.2902-2911, 1991
- 29 Wu, S.J., DeJonghe, L.C., Rahaman, M.N.: Sintering of Nanophase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powder, J. of the Am. Cer. Soc. vol.79 (8), p.2207-2211, 1996
- 30 McPherson, R.: On the formation of thermally sprayed alumina coatings, J. of Material Science vol. 15 (12), p.3141-3149, 1980
- 31 Wang, E., Wang, D.: Phase transition stability within ceramics, J. of Austral. Cer. Soc. vol.17, p.359-364, 1992
- 32 Ilavský, J., Neufuss, K., Chráska, P.: Influence of spraying parameters on properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposits, 5th conference on Aluminium Oxide, 1990
- 33 Heintze, G.N., Uematsu, S.: Prepatration and sturctures of plasma-sprayed  $\alpha$ - and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings, Surface and Coatings Technology, vol.50 p.213-222, 1992
- 34 Damani, R.J., Marcoczy, P.: Heat treatment induced phase and microstructural developement in bulk plasma sprayed alumina, J. of the European ceram. Society, vol. 20(7), p. 867-888, 2000
- 35 Solonenko, O.P., Fedorchenko, A.I., Lyagushin, V.P., Mihalchenko, A.A., Smirnov, A.V., Chraska, P., Kolman, B: Experimental studies of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plasma sprayed particles under their parametres under their parameters control, Plasma Jets VSP, Proceedings Solonenko, Fedorchenko, p. 299-310, Frunze, USSR, 1990
- 36 Němec, F.: Klíč k určování nerostů a hornin SPN Praha p.158-159, 1967
- 37 Firemní materiály: EUTIT eurobasalt, Eutit s.r.o.-slévárna taveného čediče a eucoru, 4/2000
- 38 Crook, A., Beal, R.E.: Basalt: Porperties and Application in Corrosion – Erosion Problems, Material performance vol.20 (1) p.45-50, 1981
- 39 Strnad, Z.: Skelně krystalické materiály, SNTL, Praha, 1983
- 40 Wang, H.G., Zhu, Y.M., Herman, H.: Structure of plasma-sprayed oxides in the MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> systém, J. of materials science, vol.24, p.4414-4418, 1989
- 41 Oprea, C., Stan, C., Rotiu, E., Popesku, C.: Non-isothermal Crystallization of Cordierite Glasses, J.of Thermal analysis and calorimetry vol.56 p.611-615, 1999
- 42 Neufuss, K., Ilavský, J., Dubský, J., Kolman, B., Chráska, P., Plasma spraying of silicates II, UTSC, Dusseldorf, 1999
- 43 Lachman, M.I., Rodney, D.B., Lewis, R.M.: Thermal Expansion of Extruded Cordierite Ceramics, Ceramic Bulletin, vol.60(2), p.202-205, 1981
- 44 Wang, H.G., Herman, H.: Thermal-expansion behavior of plasma sprayed cordierite, Materials letters vol.7(3), p.69-71, 1988
- 45 Wang, H.G., Fischman, G.S., Herman, H.: Plasma-sprayed cordierite- structure and transformations, J. of Material Science vol.24, p.811-815, 1989
- 46 Bouška, V., Kouřimský, J.: Drahé kameny kolem nás, SPN, Praha, p.78-79, 1976
- 47 Ctibor, P., Neufuss, K.: Granátové nástřiky pro povrchy nástrojů, Zpravodaj ČSPU, vol.1-2, 1999
- 48 Firemní materiály: Garmica, s.r.o., Měděnec, Hornická164, Česká rep., 1998
- 49 ÚFP AV CR: Plazmové nanášení granátu na podkladové materiály a vytváření samonosných konstrukčních prvků, Patent ÚFP AV CRPV 1169 91, 1998
- 50 Neufuss, K., Kolman, B., Chráska, P., Dubský, J.: Plasma Spraying of Silicates, proc. of the 14th ITSC, NICE, 1998

- 51 Rada, M.: Zpráva z měření: Dilatometrické veličiny a viskozita vzorků o složení granátu typu GBK a GBM, ÚSK VŠCHT, Praha, 1997
- 52 Thieblot, L., Roux, J., Richet, P.: High-temperature thermal expansion and decomposition of garnets, *Europ. J. of Mineralogy*, vol.10(1), p.7-15, 1998
- 53 Anovitz, L.M., Essene, E.J., Metz, G.W., Bohlen, S.R., Westrum Jr., E.F., Hemingway, B.S.: Heat capacity and phase equilibria of almandine  $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$ , *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol.57, p.4191-4204, 1993
- 54 Levin, E.M., Robbins, C.R., McMurdie, H.F.: Phase diagrams for ceramists, 2nd ed. Amer. Ceram. Soc., Columbus, Ohio, p.601, 1964
- 55 Suzuki, I., Anderson, O.L.: Elasticity and thermal expansion of a natural garnet up to 1000K, *J. of physics of the Earth*, vol.31(2), p.125-138, 1983
- 56 Angel, R.J., Prewitt, C.T.: Crystal structure of mullite – a reexamination of the average structure, *Am. Mineralogist* vol.71 p.1476-1482, 1986
- 57 Saks, M.D., Lee, H.W., Pask, J.A.: In Mullite and mullite matrix composites, *Ceramic transactions*, vol. 6(The American Ceramic Soc. Inc.) p.167, 1990
- 58 Schneider, H., Okada, K., Pask, J.A.: Mullite and mullite ceramics, *John Wiley & Sons Ltd.*, Chichester, p.105, 1994
- 59 Baudín, C.: Fracture mechanisms in a stoichiometric  $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$  mullite, *J. of Material Science* vol.32 p.2077-2086, 1997
- 60 Klug, F.J., Prochazka, S.: Alumina-Silica Phase Diagram in the Mullite Region, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.70 [10] p.750-759, 1987
- 61 Schneider, H., Eberhard, E.: Thermal Expansion of Mullite, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.73[7] p.2073-76, 1990
- 62 Firemní materiály: <http://www.kcm.co.uk/kcmtswf.html>, Keith Ceramic Materials Ltd., 2000
- 63 Guse, W., Mateika, D.: Growth of Mullite Single Crystals ( $2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ) by the Czochralski Method, *J. Cryst. Growth*, vol.22, p.234-40, 1974
- 64 Simendic, B., Rodonjic, L.: Phase transformation during the heat treatment of sol-gel mullite, *J. of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol.56 p.199-204, 1999
- 65 Jeng, D.Y., Rahaman, M.N.: Sintering and crystallization of mullite powder prepared by sol-gel processing, *J. of Mat. Sci.*, vol.28, p.4904-4909, 1993
- 66 Li, D.X., Thomson, W.J.: Effects of hydrolysis on the kinetics of high-temperature transformations in aluminosilicate gels, *J. Am. Ceram. Soc* vol.74[3] p.574-578, 1991
- 67 Taylor, A., Holland, D.: The chemical synthesis and crystallization sequence of mullite, *J. of Non-Crystalline Solids* vol.152 p.1-17, 1993
- 68 Kanzaki, S., Tabata, H.: Sintering and Mechanical Properties of Stoichiometric Mullite, *J. Am. Ceram. Soc* vol.68[1] C-6-C-7, 1985
- 69 Ramaswamy, P., Seetharamu, S., Varma, K.B.R., Rao, K.J.: Thermal Shock Characteristics of Plasma Sprayed Mullite Coatings, *J. of Thermal Spray Technology* vol.7(4) p.497-504, 1998
- 70 Pradier, C.M., Hinnen, C., Jansson, K., Dahl, L., Flodstrom, A.: Structural and surface characterization of perovskite-type oxides; influence of A and B substitutions upon oxygen binding energy, *J. of Materials Science*, vol.98(33), p.3187-3191, 1998
- 71 Guyot, F., Richet, P., Courtial, Ph., Gillet, Ph.: High-Temperature Heat Capacity and Phase Transitions of  $\text{CaTiO}_3$  Perovskite, *Physics and Chemistry of Minerals*, vol.20(3), p.141-146, 1993
- 72 Redfern, S.A.T.: High-temperature structural phase transitions in perovskite ( $\text{CaTiO}_3$ ), *J. of physics-cond. Mater.* Vol.8(43), p.8267-8275, 1996
- 73 Knight, K.S., Street, N.J., Wood, I.G.: Equation of state and structural phase transitions in  $\text{CaTiO}_3$  perovskite, ISIS experimental report, *Rutherford Appleton Lab.* Nr.7844,

## Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou (*bakalářskou, doktorskou*) práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo) a § 35 (o nevýdělečném užití díla k vnitřní potřebě školy).

Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé práce a prohlašuji, že **souhlasím** s případným užitím mé práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědom toho, že užít své diplomové (*bakalářské, doktorské*) práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

Datum

15.5.2002

Podpis

R. Shaw



1998

- 74 Rudajevová, A.: Zpráva z měření: Tepelné vlastnosti plazmově nanesených povlaků  $\text{MgCaTiO}_3$  a  $\text{CaTiO}_3$ , MFF UK Praha, HČ MFF č. 10600 9017, 1999
- 75 Ctibor, P., Rohan, P., Kolman, B., Dubský, J., Chráska, P.: Plasma spraying as a technique for preparation of dielectric ceramics, Metal 2000, sborník přednášek No.514, 2000
- 76 Ctibor, P.: Studium struktury a vlastností plazmových nástřiků z perovskitové keramiky, Disertační práce, FJFI ČVUT Praha, 2000
- 77 Yamanaka, T., Mori, H.: The Structure and Polytype of  $\alpha\text{-CaSiO}_3$  (Pseudowollastonite), Acta Crystallografica, sect B: Struct.crystall. B37 p.1010-17, 1980
- 78 Wenk, H.R.: Polymorphism of Wollastonite Contributions to mineralogy and petrology, vol.22(3), p.238-247. 1969
- 79 Angel, R.J.: Structural variation in wollastonite, Mineralogical magazine, vol.49(350), p.37-48, 1985
- 80 Adamkovičová, K., Kosal, L., Proks, I.: The Heat of Fusion of  $\text{CaSiO}_3$ , Silikáty vol.24 (3) p. 193-201, 1980
- 81 Richet, P., Robie, R.A., Hemingway, B.S.: Thermodynamic properties of wollastonite, pseudowollastonite and  $\text{CaSiO}_3$  glass and liquid, Eur. J. Mineral. Vol.3 p. 475-484, 1991
- 82 Ohashi, Y., Finger, L.W.: The role of octahedral cations in pyroxenoid crystal chemistry. I. Bustamite, wollastonite, and pectolite-chizolite-serandite series, Am.Mineralogist vol.63 p.274-288, 1978
- 83 Dipple, G.M.; Hawley, G.C.: Wollastonite, Mining engineering, 2000
- 84 Nagel, W.: Wollastonite, CIM bulletin vol.92 (1031) p.12-13, 1999
- 85 Swamy, V., Dubrovinsky, L.S., Tutti, F.: High-temperature Raman Spectra and Thermal Expansion of Wollastonite, J.of the American ceramic society vol.9 s.80 p.2237-2247, 1997
- 86 Zýka, J. a kol.: Analytická příručka, díl II, SNTL, ALFA, Praha, 1988
- 87 Krupka, K.M., Hemingway, B.S., Robie, R.A., Kerrick, D.M.: High-temperature heat capacities and derived thermodynamic properties of antophyllite, diopside, dolomite, enstatite, bronzite, talc, tremolite and wollastonite, Am. Mineral vol.70 p.261-271, 1985
- 88 Krupka, K.M., Hemingway, B.S., Robie, R.A., Kerrick, D.M., Ito, J.: Low-temperature heat capacities and derived thermodynamic properties of antophyllite, diopside, enstatite, bronzite and wollastonite, Am Mineral vol.70 p.249-260, 1985
- 89 Weston, R.M., Rogers, P.S.: Anisotropic Thermal Expansion characteristics of Wollastonite, Mineralogical magazine, vol 40, p.649-51, 1976
- 90 Charlu, T.V., Newton, R.C., Kleppa, O.J.: Enthalpy of formation of some lime silicates by high-temperature solution calorimetry, with discussion of high pressure phase equilibria, Geochim. Cosmochim. Acta vol.42 p.367-375, 1978
- 91 Kiseleva, I.A., Ogorodova, L.P., Topor, N.D.: Wollastonite-pseudowollastonite inversion, Dokl. Akad. Nauk SSSR vol. 243 p.1277-1279, 1978
- 92 Kushiro, I.: Wollastonite-pseudowollastonite inversion, Carnegie Inst. Washington Yearb. Vol 63 p.83-84, 1964
- 93 Shanker, J., Kushwah, S.S.: Analysis of thermal equation of state of silicate perovskites, Physica B vol.245 p.190-194, 1998
- 94 Abrecht, J.: Stability relations in the system  $\text{CaSiO}_3 - \text{CaMnSi}_2\text{O}_6 - \text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ , Contributions of mineralogy and petrology vol.74 (3) p.253-260, 1980
- 95 Rohan, P., Chráska, P., Ctibor, P., Neufuss, K.: Relation between thermal expansion coefficient and porosity in thick zircon and alumina coatings, ITSC 2000, Montreal,

2000

- 96 Ctibor, P., Rohan, P., Neufuss, K., Kolman, B., Dubský, J., Chráska, P.: Plasma spraying of Titanates I, ITSC 2000, Montreal, 2000
- 97 Blažek, A.: Termická analýza, Praha SNTL, 1972
- 98 Rosický, J.: Termická analýza, MŠMT ČSR Praha, 1989
- 99 Rath, J., Pospíšil, Z a kol.: Jemná kramika – metodika měření a zkoušek, SNTL, ALFA Praha, 1988
- 100 Zýka, J. a kol.: Analytická příručka, díl I: SNTL, ALFA, Praha, p.272-323, 1988
- 101 Firemní materiály: SETARAM, Francie, 1992-99
- 102 Pluhař, J. a kol.: Nauka o materiálech, SNTL, ALFA Praha, 1989
- 103 Taylor, R. E.-Ho, C. Y.: Thermal expansion of solids, ASM International, 1998
- 104 Paleček, M. a kol.: Sklářské praktikum, SNTL Praha, 1990
- 105 Maca, K., Hadraba, H., Cihlár, J: Study of sintering of ceramics by means of high-temperature dilatometry, Ceramics-Silikáty 42 (4) 151-158, 1998