

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
CENTRUM MATERIÁLOVÉHO VÝZKUMU

FACULTY OF CHEMISTRY

KINETIKA HETEROGENNÍCH PROCESŮ V TECHNOLOGII SILIKÁTŮ -
DEHYDROXYLACE A ROZPOUŠTĚNÍ JÍLOVÝCH MINERÁLŮ

DIZERTAČNÍ PRÁCE
DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

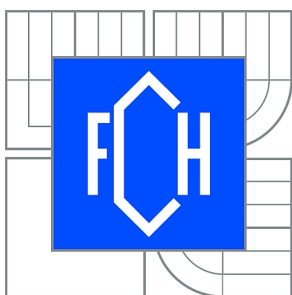
Ing. MAGDALÉNA KŘEČKOVÁ

BRNO 2012



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

CENTRUM MATERIÁLOVÉHO VÝZKUMU

FACULTY OF CHEMISTRY

KINETIKA HETEROGENNÍCH PROCESŮ V TECHNOLOGII SILIKÁTŮ - DEHYDROXYLACE A ROZPOUŠTĚNÍ JÍLOVÝCH MINERÁLŮ

KINETICS OF HETEROGENEOUS PROCESSES IN SILICATE TECHNOLOGIES -
DEHYDROXYLATION AND DISOLUTION OF CLAY MINERALS

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. MAGDALÉNA KŘEČKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. JAROMÍR HAVLICA, DrSc.

BRNO 2012



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

Zadání dizertační práce

Číslo dizertační práce: **FCH-DIZ0054/2011** Akademický rok: **2011/2012**
Ústav: Centrum materiálového výzkumu
Student(ka): **Ing. Magdaléna Křečková**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (P2820)
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808V016)
Vedoucí práce **prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.**
Konzultanti:

Název dizertační práce:

Kinetika heterogenních procesů v technologii silikátů -
dehydroxylace a rozpouštění jílových minerálů

Zadání dizertační práce:

studium kinetiky heterogenních procesů, při tepelné úpravě jílových minerálů, obecný popis časového průběhu reakcí

Termín odevzdání dizertační práce: 31.1.2012

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

Ing. Magdaléna Křečková
Student(ka)

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.9.2011

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato disertační práce se zabývá studiem kinetiky heterogenních procesů v silikátové technologii, věnuje se objasnění jednotlivých dějů nastávajících při tepelné úpravě jílových minerálů. Úvodní část seznamuje s obecným popisem časového průběhu reakcí, dále je zaměřena na procesy, které jsou významné v technologii silikátů, jako je slinování, rozklad pevných látek a modifikační přeměny. Další kapitola této práce se věnuje mineralogii, struktuře a vlastnostem významných silikátových surovin. Zejména se zaměřuje na charakterizaci jílových minerálů, současné poznatky a jejich využití. Experimentální část je věnována studiu dehydroxylace, krystalizace Al-Si spinelové fáze a mechanismu slinování komerčně dostupného karlovarského kaolinu pro keramiku Sedlec Ia. Experimentální část je zaměřena na interpretaci naměřených výsledků.

ABSTRACT

The first part of the thesis discuss general characterization of heterogeneous processes in silicates. This part is focused on kinetics of heterogeneous processes and mathematical description of reactions time behavior. The other part describes important technologies in silicate industry such as sintering, solid matter decomposition, transition modification, etc. Another chapter deals mineralogy, structure and properties of eminent silicate raw materials. Emphases is given to characterization of clay minerals and their utilising. The experimental part handle the analytic techniques used for investigation of thermal decomposition, dehydroxylation, crystalization of Al-Si spinel phase and sintering process of washed kaolin Sedlec Ia from the region Carlsbad (Czech Republic). Concluding chapter reports on results of experimental work.

KLÍČOVÁ SLOVA

kinetika, heterogenní systém, jílové minerály, kaolin, dehydroxylace, Al-Si spinelová fáze, slinování

KEYWORDS

heterogeneous kinetics, clay minerals, kaolin, dehydroxylation, Al-Si spinel phase, sintering

KŘEČKOVÁ, M. *Kinetika heterogenních procesů v technologii silikátů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 108 s. Vedoucí disertační práce prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis

Poděkování:

Na tomto místě bych ráda poděkovala Ing. Petru Ptáčkovi, Ph.D. za jeho čas, obětavost, podporu a cenné připomínky při konzultacích, a také svému manželovi za pomoc a trpělivost při dokončování této práce.

OBSAH

1 ÚVOD	9
2 OBECNÁ ČÁST A TEORIE	11
2.1 Kinetika heterogenních procesů.....	11
2.1.1 Heterogenní procesy	12
2.1.2 Izotermní a neizotermní metody studia heterogenních reakcí	13
2.1.2.1 Izotermní metody	14
2.1.2.2 Neizotermní metody	19
2.1.2.3 Izokonverzní techniky	20
2.2 Procesy významné v technologii silikátů	22
2.2.1 Slinování	22
2.2.2 Rozklad pevných látek.....	23
2.2.3 Modifikační přeměny	25
2.2.4 Reakce pevných látek	27
2.2.4.1 Reakce pevných látek s kapalinami	27
2.2.4.2 Reakce pevných látek s plyny	29
2.2.4.3 Hydratace maltovin.....	29
2.3 Struktura a vlastnosti významných silikátových surovin	32
2.3.1 Mineralogie silikátů	32
2.3.2 Jílové minerály.....	37
2.3.2.1 Kaolin.....	38
2.3.3 Současné poznatky	42
2.3.3.1 Dehydroxylace kaolinitu.....	42
2.3.3.2 Využití metakaolinitu.....	46
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	47
3.1 Výběr a analýza vstupní suroviny.....	47
3.2 Studium dehydroxylace kaolinitu	47
3.2.1 Termická analýza (Efluenční plynová analýza EGA)	47
3.2.2 Vliv uspořádanosti struktury na kinetiku dehydroxylace.....	47
3.3 Studium mechanismu a kinetiky krystalizace Al-Si spinelové fáze z kalcinovaného kaolínu	48
3.3.1 Infračervená spektroskopie (FT-IR).....	48
3.3.2 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)	49
3.3.3 Termická analýza (Simultánní TG-DTA)	49
3.3.4 Termická analýza (DSC) a infračervená spektroskopie (FT-IR)	50
3.4 Studium mechanismu a kinetiky slinování kaolínu	50
3.4.1 Žárová mikroskopie	50
3.4.2 Analýza slinování.....	51

3.4.2.1	Termická analýza (Termodilatometrie TDA).....	51
3.4.3	Analýza slinutého kaolinu	52
3.4.3.1	Rentgenová difrakční analýza (XRD)	52
3.4.3.2	Infračervená spektroskopie (FT-IR).....	53
3.4.3.3	Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)	53
4	VÝSLEDKY A DISKUSE.....	55
4.1	Studium dehydroxylace kaolinitu	55
4.1.1	Termická analýza (efluenční plynová analýza EGA).....	55
4.1.2	Vliv uspořádanosti struktury na kinetiku dehydroxylace.....	60
4.1.2.1	Stanovení uspořádanosti struktury.....	60
4.1.2.2	Kinetika dehydroxylačního procesu.....	62
4.1.2.3	Analýza vlastností vzorků	65
4.1.2.4	Infračervená spektroskopie (FT-IR).....	66
4.1.2.5	Skenovací elektronová mikroskopie	67
4.2	Studium mechanismu a kinetiky krystalizace Al-Si spinelové fáze z kalcinovaného kaolinu	67
4.2.1	Infračervená spektroskopie (FT-IR).....	67
4.2.2	Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)	69
4.2.3	Termická analýza (simultánní TG-DTA)	70
4.2.3.1	Výstupy měření.....	71
4.2.4	Termická analýza (termodilatometrie TDA).....	74
4.2.5	Termická analýza (DSC) a infračervená spektroskopie (FT-IR)	75
4.2.5.1	DSC analýza.....	76
4.2.5.2	FT-IR analýza	76
4.3	Studium mechanismu a kinetiky slinování kaolinu	81
4.3.1	Žárová mikroskopie	82
4.3.2	Analýza slinování (Termodilatometrie)	86
4.3.3	Kinetika slinování.....	87
4.3.3.1	Nízká rychlost ohřevu při studiu slinování	87
4.3.3.2	Slinování při rychlosti ohřevu $4 \leq \Theta \leq 5.5 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	88
4.3.3.3	Slinování při rychlosti ohřevu $6 \leq \Theta \leq 10 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	88
4.3.3.4	Vyhodnocení kinetických paramterů.....	90
4.3.4	Mechanismus slinování	90
4.3.5	Termodynamika procesu slinování.....	91
4.3.6	Analýza slinutého kaolinu	92
4.3.6.1	Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)	92
4.3.6.2	Rentgenová difrakční analýza (XRD)	94
4.3.6.3	Infračervená spektroskopie (FT-IR).....	95
5	ZÁVĚR	97
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	101
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	103

1 ÚVOD

Silikátový průmysl má na území České republiky bohatou tradici. Také v celosvětové produkci již desítky let silikátové suroviny patří mezi průmyslově nejvyužívanější materiály. Stavebnictví, kde silikáty nachází své majoritní uplatnění, je v rámci Evropské unie největším průmyslovým sektorem s tvorbou přibližně 10 % HDP a zaměstnává cca 7,5 % ekonomicky aktivního obyvatelstva [1]. Proto i studium mechanismu a kinetiky jednotlivých procesů při technologickém zpracování silikátových surovin je stále velmi vítáno.

Téma disertační práce reaguje na současný trend vývoje nových materiálů a technologii jejich zpracování. Předmětem zkoumání a cílem této disertační práce je studium kinetiky heterogenních procesů v silikátové technologii zaměřené na minerál kaolin, který patří mezi nejvýznamnější, v přírodě nejrozšířenější a v praxi nejpoužívanější jílový minerál. Kaolin nachází široké uplatnění v různých oblastech průmyslu, zejména ve stavebnictví a papírenství, ale i v dalších sektorech, které jsou zmíněny v oddílu 1. Popis strukturní stavby kaolinu, objasnění kinetiky a mechanismu při jeho tepelné úpravě může přispět ke zkvalitnění produktů, úsporám energií a k ochraně životního prostředí, tak již velmi zatíženého stále se rozvíjejícím průmyslem. Dále může přispět i k vývoji nových materiálů se žádanými vlastnostmi. Tato práce a její výsledky poskytnou přínos jak v materiálových vědách, tak i v aplikační sféře.

Práce je formálně členěna na tři základní oddíly, zabývající se heterogenní kinetikou v silikátové technologii, dehydroxylací kaolinitu a dalšími procesy probíhajícími při tepelné úpravě Sedleckého kaolinu Ia. Cílem takového studia je zejména matematický popis časového průběhu daného procesu, včetně závislosti na podmínkách, které jej ovlivňují.

Úvodní část druhého oddílu podává souhrnné informace o silikátech, historii této suroviny, oblasti uplatnění a jejího nezastupitelného významu i v budoucích letech, při vývoji nových materiálů se specifickými vlastnostmi.

Tato část práce se dále zabývá kinetikou a mechanismem dějů odehrávajících se v silikátech při jejich zpracování. Jsou zde uvedeny izotermní a neizotermní metody studia heterogenních reakcí. Další část se zaměřuje na popis procesů, které jsou významné v technologii silikátů jako je slinování, rozklad pevných látek, modifikační přeměny, reakce pevných látek. Dále jsou zde uvedeny vlastnosti významných silikátových surovin, resp. jílových minerálů, mineralogie silikátů, jejich dělení a popis struktury. Pozornost byla rovněž zaměřena na současné poznatky a jejich využití. Závěrečná kapitola druhého oddílu byla věnována jílovému minerálu kaolinitu, který byl dále využit pro vlastní experimenty. Je zde popsán vznik této suroviny, dále je uveden přehled světové produkce kaolinu, a také výskyt na území České republiky, dělení kaolinu podle použitelnosti a současné poznatky, zaměřující se zejména na studium dehydroxylace kaolinitu.

Ve třetí části jsou za účelem studia kinetiky a objasnění mechanismu při tepelné úpravě kaolinitu podrobně popsány postupy a techniky, které byly použity pro experimenty: termická analýza (simultánní TG-DTA, EGA, TDA), infračervená spektroskopie (FT-IR), elektronová mikroskopie (SEM), rentgenová difrakční analýza (XRD) a další metody uvedené v tomto oddílu.

Čtvrtý oddíl se pak věnuje interpretaci naměřených výsledků, snaží se objasnit mechanismus a kinetiku jednotlivých reakcí, probíhajících při termickém rozkladu kaolinu, jako je dehydroxylace kaolinitu, krystalizace spinelové fáze, slinování keramické suroviny a vyvozuje závěry ze získaných dat.

2 OBECNÁ ČÁST A TEORIE

Silikáty tvoří podstatnou část zemské kůry. Téměř 82,5 % zemské kůry je složeno z kyslíku (cca 49%), křemíku (26%) a hliníku (7%). Silikáty a alumosilikáty, které jsou utvářeny z těchto prvků, proto patří k nejdůležitějším přírodním surovinám. Mnohé jsou důležitými horninotvornými minerály [2].

Historie využívání silikátových surovin je velmi bohatá, sahá daleko před začátek našeho letopočtu. Primitivní nádoby zhotovované z přírodní zeminy byly nejdříve vysušené a teprve později vypalované. Mezi první použití patřila stavba příbytků a zhotovování keramiky na bázi jílu s příměsí písku. Nejstarší keramické nádoby byly nalezeny v jižní Číně a doba jejich vzniku byla určena na rok 10370 ± 870 let př.n.l.[3].

Oblast uplatnění těchto materiálů je v současnosti tak široká, že je možné s velkou jistotou tvrdit, že produkty připravené ze silikátových surovin nachází uplatnění ve všech oblastech lidské činnosti. V nadcházejících letech nelze očekávat, že by se význam silikátových surovin snižoval. Lze předpokládat, že se během dalších let bude výzkum více zaměřovat na lepší pochopení vlastností a chování silikátových nerostů a jejich nové aplikační využití. K současně rychle se rozvíjejícím směřům výzkumu patří např. příprava geopolymerů a jejich kompozitů, interkalátů jílových minerálů s polymery, výroba zeolitů a materiálů pro environmentální aplikace a mnohé další oblasti. Ucelený přehled využití těchto materiálů je podán v pracích [4,5].

Jílové minerály udílí charakteristické a technologicky významné vlastnosti jílu a horninám (slíny, slínovce, lupky, břidlice), kde jsou přítomné. Společným znakem jílových minerálů je vrstevnatá struktura a výskyt ve velmi jemných částicích [6].

Silikátový průmysl zahrnuje těžbu a úpravu přírodních surovin (např. zdrobňování, drcení, mletí, třídění, čištění, apod.) Mezi významné úpravnické technologie patří i tepelné zpracování materiálu. Během technologického zpracování silikátů je nutné znát průběh dějů, které v daném systému nastávají. Kinetický popis procesů odehrávajících se v minerálu během jeho tepelné úpravy je velmi významnou oblastí výzkumu. Reakční kinetika je obor, který studuje mechanismus, rychlost chemických reakcí a faktory ovlivňující tuto rychlost. Zkoumání energetické bilance chemických reakcí pak studuje termodynamika [7].

2.1 Kinetika heterogenních procesů

Při chemické reakci spolu reagují prvky nebo sloučeniny za vzniku jiných sloučenin. Dochází přitom k vymizení původních vazeb a ke vzniku vazeb nových. Jestliže reakce probíhá v jedné fázi, pak se jedná o homogenní reakci, pokud proces probíhá ve dvou a více fázích, jde o reakci heterogenní [8].

Časovým průběhem chemických reakcí a studiím rychlostních zákonů se zabývá chemická kinetika. Ta je však omezena na homogenní stavy, kde se v tělesech neuvažují prostorové gradienty teploty, tlaku, složení tělesa a další vlivy okolního prostředí, se kterými je nutné počítat u heterogenních soustav. Proto jsou homogenní systémy chápány tak, že v nich neprobíhají transportní děje jako difúze, vedení tepla, přenos hybnosti, pro které existují samostatné teorie. Je tedy zřejmé, že celkový popis procesů probíhajících v heterogenních soustavách je mnohem komplikovanější, než v soustavách homogenních.

V heterogenních systémech vždy nastávají dva základní děje a to chemická reakce a difúze. Ke komplexnímu pochopení chování heterogenního systému je proto nutný základní kinetický popis probíhajícího děje. Kinetikou heterogenních procesů se chápe

reakce probíhající na mezifázovém rozhraní např. plynné a tuhé fáze. Kinetika heterogenních dějů je tedy definována velikostí volných povrchů a intenzitou přenosu hmoty.

Při popisu chování heterogenní soustavy během daného procesu hraje významnou roli teplota. Stav heterogenního systému je tudíž popsán množstvím parametrů v závislosti na teplotě. Tyto parametry jsou významné pro stanovení parciálního stupně konverze, který je definován v další kapitole. Stanovení těchto vlastností a nalezení jejich vzájemného vztahu je základním prvkem pro kinetický popis heterogenních systémů.

Konečným cílem reakční kinetiky je objasnění reakčních mechanismů. Rychlost heterogenních reakcí je určena rychlostí procesů na hranicích fází. Řídicím procesem pro celkovou rychlost heterogenní reakce je nejpomaleji probíhající děj [3]. Na rychlost chemické reakce mají vliv faktory jako je povaha reagujících látek (struktura, velikost a disperze částic), koncentrace reagujících složek, fyzikální podmínky (teplota, tlak), přítomnost katalyzátorů, homogenita, apod.

Mechanismus určité reakce představuje soubor elementárních dějů, jejichž sled vystihuje průběh dané reakce. Pro určitou reakci může být navrženo i více mechanismů, jež jsou ve shodě s jejím kinetickým popisem. Jednotnou teorii přinesla moderní termodynamika, která se zabývá kinetikou rozmanitých procesů využívaných v technologii silikátů. Pochopení mechanismu a vlivu některých stavových veličin, zejména teploty, na jejich rychlost lze odvodit na základě představ o molekulární struktuře zúčastněných látek.

Spolu s moderní termodynamikou lze tak popsat elementární kroky, které se nejčastěji uplatňují při heterogenních reakcích. Takto lze definovat jednotlivé děje odehrávající se v procesech technologii výroby skla, keramiky a anorganických pojiv [7].

2.1.1 Heterogenní procesy

Pomocí racionální termodynamiky nehomogenních stavů lze popsat jednotlivé pochody probíhající při heterogenních reakcích. Fenomenologická, resp. popisná, termodynamika však pokládá studovaný systém za kontinuum, což je model materiálu, kde si látka ponechává všechny technicky důležité vlastnosti, ale její struktura je pokládána za zcela spojitou.

Stav systému je popisován stavovými proměnnými, které se dělí na extenzivní (objem, energie,...) a intenzivní (teplota, tlak,...). V homogenním stavu má intenzivní veličina v kterémkoliv bodě tělesa stejnou hodnotu. Platí zde vztah:

$$2.1 \quad x = \tilde{x}(t)$$

kde x je intenzivní stavová proměnná a t je čas.

Pokud je intenzivní proměnná funkcí polohy, jedná se o stav nehomogenní. Vývoj nehomogenního stavu tělesa, což je proces, který probíhá v tělese, vystihuje funkce:

$$2.2 \quad x = \tilde{x}(x, y, z, t) \text{ resp. } x = \tilde{x}(\vec{r}, t)$$

kde x je intenzivní stavová proměnná, t je čas a \vec{r} polohový vektor libovolného bodu tělesa.

Homogenní systém je soustava, ve které jsou stavové vlastnosti všude stejné nebo se plynule mění. Heterogenní systém je považován za soustavu, která je složená z více homogenních oblastí.

Pro termodynamiku heterogenních procesů jsou charakteristické zákony zachování hmotnosti, hybnosti, momentu hybnosti a energie. Tyto zákony musí být splněny v libovolném bodě kontinua při jakémkoli procesu, který v tělese probíhá [9].

Většinou se popis stavu heterogenního systému zjednodušuje předpokladem makroskopicky homogenní distribuce teploty a fázového složení. Mikroskopické nehomogenity představují v morfologických modelech oblast fázového rozhraní.

Nekatalytické procesy probíhající v heterogenních systémech jsou spojeny s pohybem fázových rozhraní a se změnou prostorového uspořádání fází, tj. se změnou mikrostruktury systému. Mikrostrukturu lze vystihnout zjednodušenými geometrickými (morfologickými) modely.

Chemický děj je obvykle popsán jako sled stavů řazených v čase. Proto by měl popis celého procesu zahrnovat všechny údaje časové závislosti množství parametrů systému potřebných k celkovému popisu stavu dané soustavy. Pro studium kinetiky a mechanismu heterogenních reakcí se nejčastěji využívají dvě základní metody: Izotermní a neizotermní metody. Nevýhodou izotermního způsobu studia je obtížné stanovení začátku reakce, kdy se v počátečním kroku procesu vzorek zahřívá na požadovanou pracovní teplotu [7,10].

2.1.2 Izotermní a neizotermní metody studia heterogenních reakcí

Studium kinetiky heterogenních reakcí je zaměřené na matematický popis časového průběhu a mechanismu děje, a také jeho závislosti na podmínkách, které tento proces ovlivňují. Jak už bylo popsáno v úvodu kapitoly, komplexní popis procesů v heterogenních systémech je, na rozdíl od homogenních soustav, komplikovaný kvůli odlišným vlastnostem (teplota, složení, velikost částic, nukleační místa,...), které mohou v různých částech systému nabývat rozdílné hodnoty. Stav heterogenního systému proto musí být definován řadou dalších parametrů. Tyto parametry představují parciální stupně přeměny $\alpha_1 \dots \alpha_i$. Cílem studia heterogenní kinetiky je stanovení těchto parametrů a nalezení vzájemného vztahu mezi nimi. Často se však studium zjednodušuje na popis heterogenního systému použitím jediného stupně přeměny α . Ten je nejčastěji definovaný jako poměr množství zreagované látky v čase t (m_t) k maximálnímu množství této látky, tj. zreagované v nekonečném čase $t = \infty$ (m_∞) [3,11].

$$2.3 \quad \alpha = \frac{m_t}{m_\infty}$$

Stupeň přeměny, resp. konverze, je možné vyhodnotit přes některou vlastnost N , která je snadno dostupná nebo měřitelná, např. objem nebo hmotnost. Hodnota stupně konverze α je normalizovaná od 0 do 1 pro počáteční krok ($N = N_0$) a konečný krok ($N = N_\infty$) srov. rov.2.4 [12].

$$2.4 \quad \alpha = \frac{N - N_0}{N_\infty - N_0}$$

Hodnota stupně konverze stanoveného za neizotermních podmínek se obecně liší od hodnoty získané při izotermní metodě studia. Izotermní stupeň konverze je shodný s hodnotou stupně konverze získaného při analýze za neizotermních podmínek jen v případě rovnovážného průběhu celého procesu. Rozdíl v odlišných stupních konverzí může být vysvětlen tak, že při izotermních podmínkách konečná hodnota N odpovídá dané teplotě N_T , zatímco při konstantním růstu teploty systém vždy dosahuje maximálního stupně konverze N_∞ odpovídající celkové reakci [10].

Experimentálně vyšetřená závislost stupně přeměny na čase se porovnává s průběhy závislostí vypočtenými na základě teoretických představ o možných mechanismech studovaného procesu. Ty se vytvářejí z informací, které máme o struktuře výchozího systému, ve kterém proces probíhá a o charakteru výsledného produktu (jeho mikrostrukturu).

Popis časového průběhu procesu je tedy popisem strukturních změn. Pro jejich analýzu se používají tzv. geometrické modely, které tyto strukturní přeměny vystihují. Takto lze popsat průběh krystalizace tavenin, modifikační přeměny, tepelné rozklady a jiné reakce pevných fází [7].

2.1.2.1 Izotermní metody

Při izotermních metodách se měří závislost stupně přeměny na čase při konstantní teplotě:

$$2.5 \quad \alpha = f(t)$$

Tuto experimentální závislost je třeba převést na tvar:

$$2.6 \quad g(\alpha) = k t$$

kde k je rychlostní konstanta, t je čas a tvar funkce $g(\alpha)$ postihuje experimentálně nalezenou závislost stupně přeměny na čase.

Průběh reakcí lze popsat zjednodušenými matematickými modely, které vystihují kinetické rovnice viz tab.2.2. Při interpretaci experimentálně vyšetřeného časového průběhu procesu se zvolí tvar kinetické rovnice, o kterém se domníváme, že by mohla odpovídat mechanismu studovaného procesu. Jestliže je zvolena správná rovnice, po dosažení naměřených hodnot α a času t , bude graf závislosti $g(\alpha)$ na čase přímkou procházející počátkem. V případě nelineární závislosti je nutné proceduru opakovat s jiným tvarem kinetické rovnice, dokud nenalezneme její vyhovující tvar [7,11].

Dalším krokem analýzy kinetiky studované reakce je vystižení teplotní závislosti rychlostní konstanty. Neboť ke grafickému stanovení efektivní aktivační energie a předexponenciálního faktoru je nezbytná znalost rychlostní konstanty alespoň při dvou teplotách.

Rychlostní konstanta je funkcí teploty, případně dalších proměnných v systému (tvar a distribuce velikostí částic, charakter povrchu, atd.) nezávisí však na čase ani na stupni konverze. Závislost rychlostní konstanty na teplotě je dána Arrheniovým vztahem viz rov.2.7. Logaritmičtého tvaru $\ln k$ vs. T^{-1} (srov. rovnice 2.8) je použito pro stanovení aktivační energie (E_A) a frekvenčního faktoru (A). Směnice přímky $\lg k$ odpovídá $-E_A/R$. Hodnota předexponenciálního faktoru závisí na symetrii a počtu míst schopných nukleace [7,10].

$$2.7 \quad k(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

$$2.8 \quad \ln k(T) = \ln A - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

U heterogenních reakcí je zpravidla mechanismus reakce při nižších teplotách jiný než při teplotách vyšších, z toho plyne, že teplota má zásadní vliv na průběh dané reakce. Krystalizace amorfních materiálů probíhá nukleací a růstem nukleí nové fáze. Tyto přeměny jsou obecně popsány Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA) rovnicí.

Studie Farjase a Poura [13] uvádí KJMA rovnici ve tvaru:

$$2.9 \quad \alpha = 1 - \exp[-(kt)^{m+1}]$$

kde k je rychlostní konstanta obecně závislá na teplotě, $m+1$ Avramiho exponent a t čas. V diferenciálním stavu pak rovnice přechází do tvaru:

$$2.10 \quad \frac{d\alpha}{dt} = (m+1)k(1-\alpha) \cdot [-\ln(1-\alpha)]^{m/m+1}$$

Práce Šestáka [10] uvádí KJMA rovnici v obecném tvaru:

$$2.11 \quad -\ln(1-\alpha) = kt^n$$

kde n je Avramiho exponent charakterizovaný v tab.2.1. Analýza tohoto vztahu poukazuje na to, že celková aktivační energie procesu je součtem dílčích aktivačních energií nukleace (E_N), růstu (E_G) a difúze (E_D).

tab.2.1: Charakteristické parametry KJMA rovnice Šesták [11].

Druh nukleace, N	Geometrie nukleí a jejich následný růst	Chemická reakce, G		Difúze, D	
		n	E	n	E
Okamžitá nukleace (nasycení míst přednostně schopných nukleace)	Průběh reakce v objemu				
	jednorozměrný růst	1	E_G	0,5	$E_D/2$
	dvourozměrný růst	2	$2E_G$	1	$E_D/2$
	třírozměrný růst	3	$3E_G$	1,5	$3E_D/2$
	Průběh reakce na povrchu				
	dvourozměrný růst	~ 2	$\sim 2E_G$	1	$\sim E_D$
Konstantní rychlost homogenní nukleace	Průběh reakce v objemu				
	jednorozměrný růst	2	E_G+E_N	1,5	$E_D/2+E_N$
	dvourozměrný růst	3	$2E_G+E_N$	2	E_D+E_N
	třírozměrný růst	4	$3E_G+E_N$	2,5	$3E_D/2 + E_N$
	Průběh reakce na povrchu				
	dvourozměrný růst	~ 3	$\sim (2E_G+E_N)$	~ 2	$\sim (E_D+E_N)$
Klesající rychlost nukleace (n_{dec})	$(n-1) < n_{dec} < n$				
Heterogenní nukleace (n_{het})	$(n-1) < n_{het} < n$				
Rostoucí rychlost nukleace (n_{inc})	$n < n_{inc} < (n+1)$				

Funkce stupně přeměny pro reakce pevných látek závisí na reakčním mechanismu a obecně má následující tvar:

$$2.12 \quad f(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n [-\ln(1-\alpha)]^p,$$

kde m , n a p jsou empiricky získané exponenciální faktory. Podle studie Šestáka a Berggerna [11] má vždy jedna z nich hodnotu rovnou nule. Kombinací různých hodnot m , n a p umožňuje popsat pravděpodobné mechanismy probíhajících reakcí srov. rov. 2.12 [14].

tab.2.2: Kinetické rovnice příslušných matematických modelů [14].

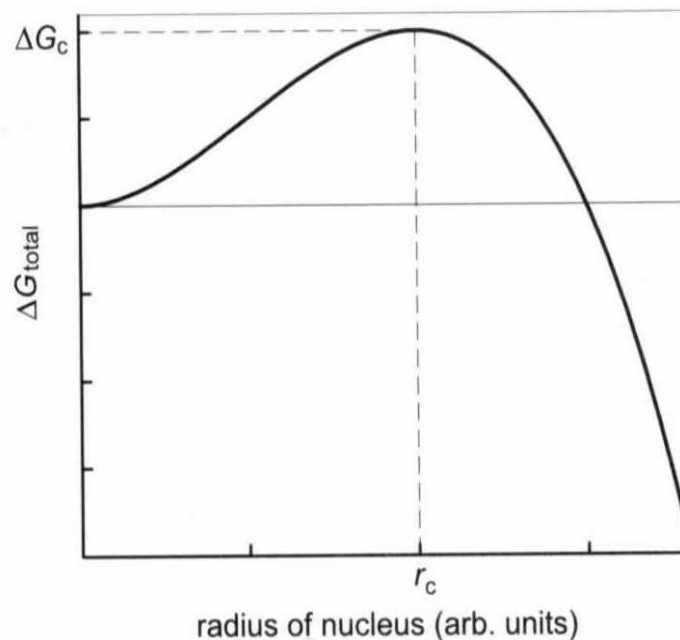
Číslo	Symbol	Název funkce	$g(\alpha)$	$f(\alpha)$	Předpokládaný řídicí děj
1. Chemický proces					
1	F1/3	Jedna třetina řádu	$1-(1-\alpha)^{2/3}$	$(3/2)(1-\alpha)^{1/3}$	Chemická reakce
2	F3/4	Tři čtvrtiny řádu	$1-(1-\alpha)^{1/4}$	$4(1-\alpha)^{3/4}$	Chemická reakce
3	F3/2	Jeden a půl řádu	$(1-\alpha)^{-1/2} - 1$	$2(1-\alpha)^{3/2}$	Chemická reakce
4	F2	Druhý řád	$(1-\alpha)^{-1} - 1$	$(1-\alpha)^2$	Chemická reakce
5	F3	Třetí řád	$(1-\alpha)^{-2} - 1$	$(1/2)(1-\alpha)^3$	Chemická reakce
2. Rovnice zrychlení					
6	P3/2	Mampelovo pravidlo	$\alpha^{3/2}$	$(2/3)\alpha^{-1/2}$	Nukleace
7	P1/2	Mampelovo pravidlo	$\alpha^{1/2}$	$2\alpha^{1/2}$	Nukleace
8	P1/3	Mampelovo pravidlo	$\alpha^{1/3}$	$3\alpha^{2/3}$	Nukleace
9	P1/4	Mampelovo pravidlo	$\alpha^{1/4}$	$4\alpha^{3/4}$	Nukleace
10	E1	Exponenciální pravidlo	$\ln \alpha$	α	Nukleace
3. Sigmoidní rovnice rychlosti nebo náhodná nukleace a následný růst					
11	A1, F1	Avrami-Erofeeva rovnice	$-\ln(1-\alpha)$	$(1-\alpha)$	Předpokládaná náhodná nukleace a následný růst, nukleí, $n = 1$
12	A3/2	Avrami-Erofeeva rovnice	$[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$(3/2)(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$	Předpokládaná náhodná nukleace a následný růst, nukleí, $n = 1.5$
13	A2	Avrami-Erofeeva rovnice	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	Předpokládaná náhodná nukleace a následný růst, nukleí, $n = 2$
14	A1, F13	Avrami-Erofeeva rovnice	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	Předpokládaná náhodná nukleace a následný růst, nukleí, $n = 3$
15	A4	Avrami-Erofeeva rovnice	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	Předpokládaná náhodná nukleace a následný růst, nukleí, $n = 4$
16	Au	Prout-Tomkinsonova rovnice	$\ln[\alpha/(1-\alpha)]$	$\alpha(1-\alpha)$	Větvění nukleí
4. Rovnice zpomalení					
Reakce na fázovém rozhraní					
17	R1, F0, P1	Pravidlo mechaniky	α	$(1-\alpha)^0$	Smršťující se disk
18	R2, F1/2	Pravidlo mechaniky	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	$2(1-\alpha)^{1/2}$	Smršťující se válec (cylindrická symetrie)
19	R3, F2/3	Pravidlo mechaniky	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	$3(1-\alpha)^{2/3}$	Smršťující se koule (sférická symetrie)
Difúzní mechanismy					
20	D1	Paraboličké pravidlo	α^2	$1/2\alpha$	Jednorozměrná difúze
21	D2	Valensiho rovnice	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	Dvourozměrná difúze
22	D3	Janderova rovnice	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	$(3/2)(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	Třírozměrná difúze, sférická symetrie
23	D4	Ginstling-Brounsteinova rovnice	$1-2\alpha^3-(1-\alpha)^{2/3}$	$(3/2)[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	Třírozměrná difúze, cylindrická symetrie
24	D5	Zhuravlev, Lesokin, Tempelmanova rovnice	$[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^2$	$(3/2)(1-\alpha)^{4/3}[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	Třírozměrná difúze
25	D6	anti-Janderova rovnice	$[(1+\alpha)^{-1/3}-1]^2$	$(3/2)(1+\alpha)^{2/3}[(1+\alpha)^{1/3}-1]^{-1}$	Třírozměrná difúze
26	D7	anti-Ginstling-Brounsteinova rovnice	$1+2\alpha^3-(1+\alpha)^{2/3}$	$(3/2)[(1+\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	Třírozměrná difúze
27	D8	anti-Zhuravlev, Lesokin, Tempelmanova rovnice	$[(1+\alpha)^{-1/3}-1]^2$	$(3/2)(1+\alpha)^{4/3}[(1+\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	Třírozměrná difúze
5. Další kinetické rovnice s nedefinovaným mechanismem					
28	G1		$1-(1-\alpha)^2$	$1/2(1-\alpha)$	
29	G2		$1-(1-\alpha)^3$	$1/3(1-\alpha)^2$	
30	G3		$1-(1-\alpha)^4$	$1/4(1-\alpha)^3$	
31	G4		$[-\ln(1-\alpha)]^2$	$(1/2)(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-1}$	
32	G5		$[-\ln(1-\alpha)]^3$	$(1/3)(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-2}$	
33	G6		$[-\ln(1-\alpha)]^4$	$(1/4)(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-3}$	
34	G7		$[1-(1-\alpha)^{1/2}]^{1/2}$	$4\{(1-\alpha)[1-(1-\alpha)^{1/2}]^{1/2}\}^{-1}$	
35	G8		$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{1/2}$	$6(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{1/2}\}^{-1}$	

2.1.2.1.1 Přeměny řízené rychlostí nukleace růstu nové fáze

Fázové přeměny (např. tání, krystalizace tavenin, modifikační přeměny, slinování, atd.) zpravidla probíhají mechanismem vzniku nukleí a jejich postupným růstem. Jestliže se nuklea tvoří v objemu homogenní plynné nebo kapalné fáze, pak se jedná o homogenní nukleaci. Nuklea (zárodky) se také mohou vytvářet na energeticky výhodných místech (fázová rozhraní, stěny nádob, cizorodé částice, atd.), v takovém případě je nukleace považována za heterogenní [8].

V homogenní plynné či kapalné fázi vznikají náhodným tepelným pohybem shluky různé velikosti. Fázové rozhraní představující jejich povrch zvyšuje Gibbsovu energii. Proto mají shluky tendenci opět se rozpadnout na volné molekuly. Růst shluků je spojen s poklesem povrchové Gibbsovy energie soustavy. Po dosažení jisté kritické velikosti shluk samovolně roste, takové shluky se nazývají nuklea – zárodky nově se tvořící fáze [7].

Na obr.2.1 je možné pozorovat změnu Gibbsovy energie. Do kritické velikosti zárodku r_c Gibbsova energie roste. Při překročení kritické velikosti zárodka začne energie klesat a další růst nuklea probíhá spontánně.

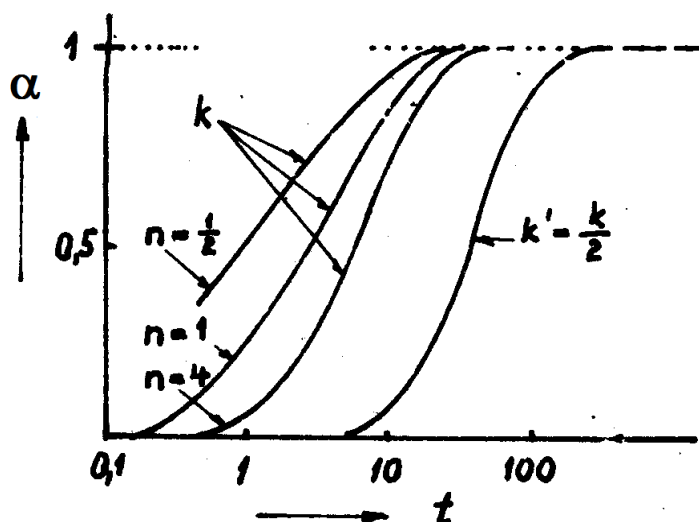


obr.2.1: Závislost změny Gibbsovy energie ΔG na velikosti zárodku r [15].

Morfologické modely fázových přeměn a reakcí pevných fází vycházejí z představ o vzniku nukleí a jejich růstu. Jak už bylo naznačeno v předchozí kapitole, kinetiku lze nejlépe vystihnout KJMA (Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami) rovnicí. Její nejjobecnější formou je rov. 2.11, která přechází na tvar:

$$2.13 \quad \alpha = 1 - e^{(-kt)^n}.$$

Avramiho exponent n (srov. tab.2.1) závisí na tvaru rostoucích částic, tvaru rychlostní rovnice a rychlosti růstu nukleí. Pro kulová nuklea platí $n = 3/2$, pro válcový tvar nukleí pak $n = 1$ a pro destičkovitý tvar $n = 1/2$. Nuklea mohou růst tak, že se vzájemně nepřekrývají nebo dochází k překryvu shluků, které dosáhly určité kritické velikosti. Tvar závislosti je dán velikostí exponentu n a hodnoty k , srov. obr.2.2.



obr.2.2: Grafické znázornění KJMA rovnice [7].

Probíhá-li nukleace nově se tvořící fáze pouze na fázovém rozhraní a je-li rychlost nukleace mnohem větší než rychlost růstu nukleí, uplatňují se morfologické modely využívající posunu fázového (reakčního) rozhraní:

- *Model smršťujícího se jádra*, kdy výchozí látka A reaguje s okolím (s látkou B), kde látka B vniká do částic A, které se mění na produkt AB, aniž by docházelo ke změně velikosti původní částice. Touto reakcí se povrch pokryje souvislou vrstvou produktu tvořenou nukleí nové pevné fáze AB. Růst této vrstvy pokračuje směrem do středu částice. Dochází tedy ke smrštění a postupnému vymizení původního jádra. Vlastní reakce probíhá na rozhraní nezreagovaného jádra a vrstvy produktu. Celý proces je pak složen z přísunu látky B do rozhraní a reakcí na fázovém rozhraní. Celková rychlost je dána nejpomalejším krokem z těchto dějů. Tento model vystihuje rovnice R3, v tab.2.2. pod č.19.

- Jestliže řídicím dějem růstu vrstvy produktu je difúze, bude rovnovážná koncentrace difundující látky B konstantní v celém průběhu. Látka B je tak v přebytku a reakcí se nevyčerpá. Na rozhraní jádra a produktu je koncentrace složky B = 0, v důsledku spotřeby při reakci s látkou A. V takovém případě je rychlost celého procesu dána rychlostí *ustálené difúze látky B kulovou slupkou* o tloušťce h, která se časem zvětšuje. Tento případ popisuje rovnice D4, v tab.2.2 pod č.23.

- V případě, kdy kulová částice jedné fáze je spojitě obklopena druhou fází, jedná se o *model Dunwald – Wagnerův*. Transport látky přes vrstvu produktu probíhá neustálenou difúzí. Tento proces vystihuje kinetická rovnice:

$$2.14 \quad \alpha = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left[-\left(\frac{n\pi}{a}\right)Dt\right]$$

- Pokud není splněn předpoklad, že na fázovém rozhraní je koncentrace látky B v celém průběhu děje konstantní, hovoříme o *modelu vzájemně si konkurujících částic*, kdy reakce probíhá až do úplného vyčerpání složky B. Model lze vystihnout rovnicí 2.15 [7,16].

$$2.15 \quad \alpha = 1 - \exp(-Kt^{\frac{3}{2}})$$

2.1.2.2 Neizotermní metody

Neizotermní experimenty jsou běžně vyhodnocovány pomocí KJMA rychlostní rovnice (rov.2.11). Neizotermní KJMA rovnice se od izotermního tvaru liší konstantním parametrem, který závisí pouze na poměru aktivačních energií nukleace a růstu. Praktickým důsledkem odlišných teplotních programů izotermního a neizotermního měření je docílení různých stupňů konverze v určitém čase reakce [10].

Určení reakčního mechanismu v neizotermních podmínkách je postaveno na vyjádření funkce $g(\alpha)$ odvozené z izotermního popisu procesu. V zjednodušeném tvaru lze tedy použít rovnice 2.11 pro izotermní podmínky jako:

$$2.16 \quad g(\alpha) = (-\ln(1-\alpha))^{1/n} = K^{1/n} t$$

kde n je exponent charakterizovaný v tab.2.1 a K je konstanta. U neizotermních metod se studuje vlastnost soustavy, jako míra stupně přeměny v závislosti na teplotě, která postupně narůstá konstantní rychlostí. Výhodou tohoto studia je možnost kontroly růstu teploty a snadný záznam stupně přeměny.

Při neizotermních metodách se experimentálně získá závislost stupně přeměny na teplotě podle vztahu 2.17:

$$2.17 \quad \alpha = f(T)$$

Z této rovnice se pak následně diferenciálním nebo integrálním způsobem stanoví funkce $g(\alpha)$, předexponenciální faktor (A) a aktivační energie (E_A), charakterizující teplotní závislost rychlostní konstanty [7,11].

Obecně je proces popsán konstitutivní rovnicí (rov.2.18). Funkce $f(\alpha)$ závisí na reakčním mechanismu (kinetický model) a konstanty k a $f(\alpha)$ jsou závislé na čase a řádu reakce.

$$2.18 \quad \frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha)$$

Dosazením za k z rov.2.7 a aplikací rychlosti ohřevu Θ , pro který platí $\Theta = dT/dt$, dostáváme vztah:

$$2.19 \quad \frac{d\alpha}{f\alpha} = \frac{A}{\Theta} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) dT$$

kde (A) je frekvenční faktor, (E_A) aktivační energie, (T) teplota, (R) univerzální plynová konstanta, (Θ) rychlost ohřevu a (α) stupeň přeměny. Integrace rovnice 2.19 vede k výrazu:

$$2.20 \quad g(\alpha) \cong \frac{AE_A}{\Theta R} \cdot p(x)$$

kde $g(\alpha)$ představuje kinetickou funkci a A , E_A , R a Θ jsou teplotně nezávislé parametry [12]. Určení a přesný výpočet funkce $p(x)$ je zásadní problém studia reakcí za neizotermních podmínek [17]. Aproximací funkce $p(x)$ se dospěje ke vztahu:

$$2.21 \quad \ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \left[\ln \frac{AR}{\Theta E_A} \left(1 - \frac{2RT}{E_A}\right) \right] - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} \cong \ln\left(\frac{AR}{\Theta E_A}\right) - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Pro vhodně zvolený matematický model je vynesení $\ln[g(\alpha)/T^2]$ na reciproké teplotě (T^{-1}) grafem přímka [7,11,12].

2.1.2.3 Izokonverzní techniky

Kissingerova metoda (která se řadí do skupiny tzv. „maximum rate“) je vhodná pro popis jednotlivých reakcí typu *pevná látka* → *pevná látka* + *plyn*:

$$2.22 \quad \ln \left[\frac{T_m^2}{\Theta} \right] = \ln \left[\frac{AR}{E_a} n(1-\alpha)^{n-1} \right] - \frac{E_a}{RT_m} = \text{const.} - \frac{E_a}{RT_m}$$

kde E_a je aktivační energie, A předexponenciální (frekvenční) faktor, Θ rychlost ohřevu, n je řád reakce (kinetický exponent), α je stupeň konverze, T_m je teplota, při které studovaný proces dosáhl maximální rychlosti (maximum píku) a R univerzální plynová konstanta. Pro pseudo reakci prvního řádu je člen $\ln(AR/E_a)$ konstantní. Metoda založená na vyhodnocení píku určuje ustálený stav reakce pomocí stupně, při kterém reakce dosahuje největší rychlosti, např. pík termoanalytické křivky [18].

Tzv. „model free“ integrální typ isokonverzní metody umožňuje najít kinetické parametry bez jakéhokoli předpokladu řádu reakce a mechanismu studovaného procesu [19]. Díky různým postupům použitých pro řešení teplotního integrálu $p(y)$, kde y odpovídá členu E_a/RT v rovnici:

$$2.23 \quad \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \approx g(\alpha) \approx \frac{AE_a}{\Theta R} \int_{y_\alpha = E_a/RT_\alpha}^\infty \frac{\exp(-y)}{y^2} dy = \frac{AE_a}{\Theta R} p(y_\alpha)$$

existují různá vyjádření $p(y)$ -isokonverzní metody [103,20,21]. Nejčastěji využívané metody aproximace teplotního integrálu $p(y)$ jsou podle Doylea [22,23], Coatts-Redferna [17], Gorbacheva [24], Balarina [25] a Senum-Yanga [26]. Ačkoli se obecně aktivační energie E_a a frekvenční faktor A považují za konstanty, pomocí metody „model-free“ bylo zjištěno, že se hodnoty těchto konstant mohou měnit v závislosti na velikosti stupně konverze (α) jako důsledek heterogenní povahy systému během reakce v pevné fázi [19]. Funkce $g(\alpha)$ je kinetická (konverzní) funkce související s nejpravděpodobnějším mechanismem studovaného děje.

Matematické vyjádření kinetických funkcí různých reakčních modelů je dobře popsáno v další literatuře [14,27]. Nicméně skutečný průběh reakce v heterogenním systému může být dobře určen více než jedním reakčním modelem. Mnohé „model-free“ metody se zaměřují jen na stanovení aktivační energie, ale bez znalosti tzv. „kinetického tripletu“ (aktivační energie, frekvenční faktor a kinetická funkce) nelze s dobrou přesností popsat kinetiku studovaného děje [28].

Pro vlatní studium kinetiky slinování kaolinu byly v této práci použity následující rovnice. Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) rovnice nebo obecně Kissingerova metoda [18,29] patří mezi nejnámější $p(y)$ -isokonverzní metodu [30], která využívá Coats-Redfernovu aproximaci [17] teplotního integrálu následovně:

$$2.24 \quad \ln \left[\frac{\Theta}{T_\alpha^2} \right] = \ln \left[\frac{A_\alpha R}{E_{a,\alpha} g(\alpha)} \right] = c_{KAS} - \frac{E_{a,\alpha}}{RT_\alpha}$$

Konstantní člen c_{KAS} je nezávislý na teplotě a rychlosti ohřevu. Přesnost KAS metody odpovídá přesnosti Kissingerovy rovnice (rov. 2.22) s chybou stanovení kolem 1% [30].

Chen'sova rovnice [31]:

$$2.25 \quad -\ln\left[\frac{T_\alpha^2}{\Theta}\right] = c_{Ch} - \frac{E_{a,\alpha}}{RT_\alpha}$$

je identická s Kissingerovou rovnicí, jestliže byla použita odpovídající hodnota α [32].

Rovnice pro stanovení aktivační energie tepelně aktivované reakce podle Tanga [33] má následující tvar:

$$2.26 \quad \ln\left[\frac{\Theta}{T_\alpha^{1.894661}}\right] = \left(\ln\left[\frac{A_\alpha E_{a,\alpha}}{g(\alpha)R}\right] + 3.63504095 - 1.894661 \ln E_{a,\alpha}\right) - \frac{1.00145033 E_{a,\alpha}}{RT_\alpha}$$

$$= c_T - \frac{1.00145033 E_{a,\alpha}}{RT_\alpha}$$

Metoda navržená Flynn-Wall-Ozavou (FWO) [34,35] založená na Doylově lineární aproximaci teplotního integrálu $p(y)$ [36] může být zapsána ve tvaru:

$$2.27 \quad \ln\Theta = \ln\left[\frac{A_\alpha E_{a,\alpha}}{Rg(\alpha)}\right] - 5.331 - \frac{1.0518 E_{a,\alpha}}{RT_\alpha} = c_{FWO} - \frac{1.0518 E_{a,\alpha}}{RT_\alpha}$$

FWO metoda je méně přesná a pro hodnotu $y < 20$ je chyba stanovení aktivační energie E_a větší než 10 % [19,30], proto musí být použita korekce podle Flynnna [37].

Starinkova metoda [30] je mnohem přesnější než předchozí popsané metody:

$$2.28 \quad \ln\left[\frac{\Theta}{T_\alpha^{1.92}}\right] = c_T - \frac{1.0008 E_{a,\alpha}}{RT_\alpha}$$

Aktivační energie je stanovena z grafické závislosti logaritmické funkce, vyjadřující závislost Θ , a také často T na reciproké teplotě T_α^{-1} .

Stupeň konverze lze stanovit z příslušné části TDA křivky následovně:

$$2.29 \quad \alpha = \frac{L_0 - L_T}{L_0 - L_\infty} = \frac{0.01 \varepsilon L_0}{L_0 - L_\infty}$$

kde L_∞ je konečná délka slinutého vzorku a ostatní symboly jsou popsány v předchozí části.

Jiný postup pro stanovení stupně konverze z dTDA křivky je:

$$2.30 \quad \alpha = \frac{A_{T\alpha}}{A}$$

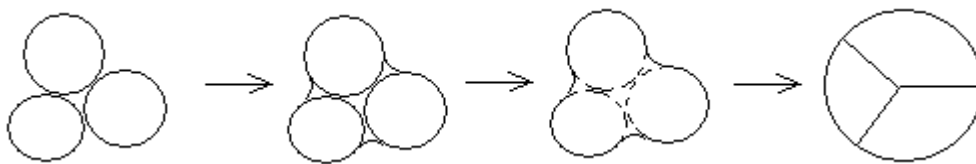
kde A je celková oblast pod dDTA píkem a $A_{T\alpha}$ je oblast nad tímto efektem limitována

2.2 Procesy významné v technologii silikátů

Pro popis dějů probíhajících v materiálech během technologického zpracování je nutné znát základní mechanismus rozkladných reakcí, procesu slinování a dalších technologických procesů.

2.2.1 Slinování

Slinování je děj, kterým se za zvýšené teploty samovolně spojují mikroskopické částice látky. Takto vzniklé spoje se nazývají krčky, které se postupně rozšíří do té míry, že vzniknou uzavřené póry. Ty v další etapě vymizí. Slinování je obvykle doprovázeno objemovou kontrakcí a zhutňováním, kdy dochází ke snižování porosity systému. Vzniká polykrystalická hmota, v níž jsou původní částice navzájem pevně spojeny srov. obr.2.3. Průběh slinování se nejčastěji sleduje měřením změn pevnosti, smrštění nebo objemové hmotnosti výlisků.



obr.2.3: Schéma procesu slinování [9].

Slinování může probíhat v pevném stavu nebo účinkem taveniny. Tento proces je převážně fyzikální záležitostí. Hnací silou je snižování povrchové energie pevné fáze v důsledku poklesu měrného povrchu.

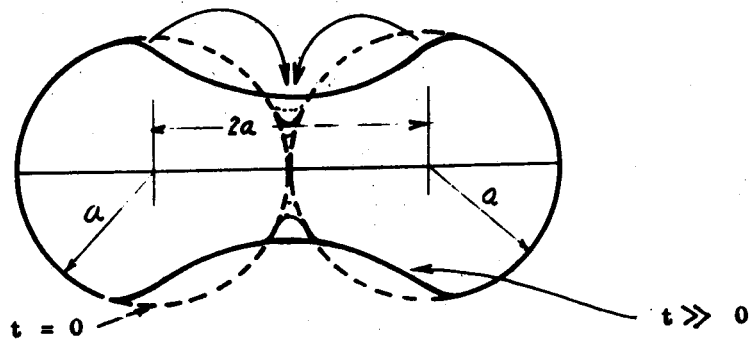
U práškového materiálu, který je zhutněn nejčastěji lisováním, dochází ke spojování částic na kompaktní těleso zahříváním na teplotu nižší, než je teplota tání. O mechanismu slinování si lze vytvořit představu na základě geometrických modelů, které se experimentálně ověřují.

Průběh slinovacího procesu lze rozdělit do několika kroků. Počáteční etapu slinování, kdy dochází k tvorbě kontaktů, tzv. krčků, lze popsat *Frenkelovým modelem*. Ten vychází z představy, že výkon povrchových sil se ztrácí ve viskózním toku slinujícího materiálu. Transport hmoty tedy zprostředkovává viskózní tok.

Pro průběh slinování krystalických látek byly navrženy tzv. *difúzní modely*. U těchto modelů se předpokládá, že transport hmoty je uskutečňován difúzí vakancí. Koncentrace vakancí je na vypuklém povrchu menší než na vydutém. Hnací silou procesu je rozdíl koncentrace vakancí v důsledku rozdílů křivosti povrchů na slinujícím tělese. Podle způsobu difúze vakancí rozlišujeme:

- Povrchová difúze – difúze konvexním povrchem slinujících částic.
- Objemová difúze – difúze vakancí vyvolaná gradientem jejich koncentrace mezi konkávním povrchem krčku a vnitřkem částic.
- Intergranulární difúze – difúze kontaktním bodem částic.
- Difúze dislokací – u částic s vysokou koncentrací dislokací v počátečním stadiu.

U pevných látek, které jsou těkavé, se uplatňuje *model založený na vypařování a kondenzaci*. Hnací silou je rozdíl rovnovážných tlaků páry pevné látky nad vypuklým povrchem kulové částice s poloměrem a , a vydutým povrchem s křivostí ρ viz obr.2.4.



obr.2.4: Model transportu hmoty plynou fází při slinování mechanismem vypařování a kondenzace [7].

V dalších krocích účinkem povrchového napětí dochází k uzavírání a zmenšování pórů. Zmenšování pórů může probíhat buď viskózním tokem nebo intergranulární difúzí. Jsou-li částice deformovatelné, pór se zmenšuje až do okamžiku, kdy se tlak uzavřeného plynu vyrovná stahující síle povrchového napětí.

V konečném stadiu dochází k redukci styčné plochy jednotlivých zrn, kdy má plocha srůstů zrn jednotlivých částic určitou energii, jejíž snižování vede k stabilnějšímu stavu.

Z uvedených geometrických modelů byla odvozena kinetika slinování, která se však liší od reálných systémů. Při studiu kinetiky heterogenních systémů je potřeba zohlednit nepravidelnost tvaru částic a pórů, menší rozměry a neregulární rozmístění částic polydisperzních soustav, dále pak přítomnost krystalického podílu, které vykazují anizotropii a v neposlední řadě přítomnost nečistot, způsobující vznik nových fází. Ve vícefázových systémech je slinovací proces obvykle spojený s fázovými přeměnami (vznik taveniny, krystalizace skel, modifikační přeměny) nebo probíhá při chemických reakcích [7,8,9].

2.2.2 Rozklad pevných látek

Reakce pevných látek se uplatňují hlavně při výrobě keramiky a maltovin. Cílem tepelných reakcí je syntéza žádaných sloučenin, které rozhodují o vlastnostech výrobku. Vysokoteplotní procesy je nutné nastavit tak, aby syntéza proběhla co nejúplněji, s co nejmenší spotřebou tepelné energie. Proto je velmi potřebná znalost kinetiky reakcí pevných látek.

Podle mechanismu řídicího děje lze reakce dělit na *aditivní*, *výměnné* a *rozkladné*. V technologii výroby materiálů jsou významné dva typy rozkladů pevných látek:



V prvním případě se jedná o sublimaci spojenou s disociací rozhodující o stálosti žárovzdorných materiálů při vysokých teplotách. Ve druhém případě se převážně jedná o endotermní procesy. Tímto mechanismem je popsán tepelný rozklad kalcitu a dehydroxylace kaolinitu. Oba tyto mechanismy spadají do skupiny aditivních reakcí.

U aditivních reakcí se na rozhraní utváří produkt, který od sebe odděluje výchozí látky. Řídicím dějem je obvykle difúze, protože je pomalejší než povrchová reakce. Tyto reakce lze rozložit na několik dílčích dějů. Nejdříve nastává *povrchová reakce*, kdy dochází ke vzniku molekuly produktu na styčném povrchu, to se vyznačuje zvýšením adsorpční schopnosti reakční směsi. Pak dochází k *vytvoření souvislé vrstvy produktu*, kdy se od sebe oddělují

výchozí reakční složky. Poté probíhá *nukleace a růst krystalů* v původně neuspořádané mříži produktu [8].

Při difúzních mechanismech pevných látek se jedná o reakce se společným anionem:



kde A je anion a K kation. Z podmínky dodržení elektroneutality mříže, kdy nemůže docházet ke koncentraci nábojů v určitém směru lze usuzovat, že se buď jedná o jednosměrnou difúzi anionů a kationů nebo o difúzi protisměrnou nebo zde může probíhat difúze jednoho z kationů, doprovázena převodem a transportem kyslíku v plynné fázi.

Jestliže difúze produktem je relativně rychlá, kinetiku reakcí určuje povrchový děj probíhající zpravidla konstantní rychlostí.

Dalším z významných procesů je kinetika reakcí řízená nukleací, která popisuje jeden z nejdůležitějších dějů a to je rozklad pevných látek za vzniku plynného produktu. Jedná se o již zmíněnou reakci $AB_{(s)} \rightarrow A_{(s)} + B_{(g)}$. Typickým příkladem takovéto reakce je rozklad kalcitu na CaO a CO₂. Při zahřívání na rozkladnou teplotu se okolo zrn CaCO₃ tvoří vrstva CaO a uvolněný CO₂ proniká vrstvou produktu do atmosféry. Nejdříve nastává reakce na fázovém rozhraní uhličitán-oxid, a poté dochází k transportu CO₂ od rozhraní. V konečném kroku probíhá nukleace oxidu na povrchu uhličitánu.

Většina tepelných rozkladů se vyznačuje složitějším průběhem. Rozklad nejdříve proběhne do nepatrného stupně přeměny a po jistou dobu, tzv. inkubační perioda, se reakce zastaví. V této fázi dochází k desorpci adsorbovaných plynů nebo rozkladu povrchové vrstvy krystalu. Krystal, který se považuje, jako výchozí pevná fáze vykazuje anizotropii. Při jeho rozkladu dochází jen na některých krystalových plochách ke vzniku nukleí. Tento jev se nazývá epitaxe. Pouze některé směry růstu jsou preferovány. Topotaxe se objevuje v případech, kdy mezi strukturou výchozí pevné fáze a vznikajícího pevného produktu existuje podobnost. K tomuto jevu dochází, když se zachovávají nejstabilnější strukturální prvky mateřské fáze. Topotaxe zpravidla probíhá také u rozkladu kaolinitu.

V další fázi rychlost rozkladu vzrůstá, ke konci se však opět zmenšuje. Z tvarů izoterm rozkladu pevných látek lze usuzovat, že poslední děj bývá pro celkovou rychlost rozkladného procesu rozhodující [8].

Pevné látky vždy obsahují strukturální poruchy (bodové, čárové, plošné...). Strukturální poruchy jsou energeticky bohatší, než oblasti s dokonalou strukturou. Na poruchových místech se vytvářejí nuklea nové fáze snadněji, protože se k jejich vytvoření využije energie poruchy. Taková místa jsou nazývána nukleačními centry. Při odvozování kinetických modelů se předpokládá, že rychlost tvorby nukleí závisí na celkovém počtu nukleačních center N_0 v krystalu. Je-li celkový počet center N_0 a N počet center přeměněných, rychlost nukleace pak bude vystihovat rovnice:

$$2.34 \quad \frac{dN}{dt} = k_0 (N_0 - N)^r$$

kde k_0 je rychlostní konstanta a exponent r vyjadřuje počet kroků nutných k vytvoření nuklea. V případě, že nukleace probíhá v jediném kroku ($n=1$), integrací rovnice 2.34 se získá vztah:

$$2.35 \quad N = N_0 (1 - \exp(-k_0 t))$$

zpětným dosazením do rovnice 2.34 obdržíme pro závislost rychlosti nukleace na čase vztah:

$$2.36 \quad \frac{dN}{dt} = k_0 N_0 \exp(-k_0 t)$$

Jako střední životnost aktivního centra τ se označuje doba, za kterou klesne počet center na $1/e$ původní hodnoty koncentrace center, kde e je základ přirozených logaritmů. Ze vztahu 2.35 pak plyne, že:

$$2.37 \quad \tau = \frac{1}{k_0}$$

Je-li tato doba τ mnohem menší než t , kde τ je trvání experimentu, je:

$$2.38 \quad \frac{dN}{dt} = 0$$

Pak také platí, že:

$$2.39 \quad N = N_0$$

Tzn, že všechna aktivní centra se na samém počátku procesu přemění na nuklea, tj. nukleace je okamžitá. V případě, že τ je mnohem větší než t , rovnice 2.36 se zjednoduší na tvar:

$$2.40 \quad \frac{dN}{dt} = k_0 N_0$$

Mechanismus rozkladných reakcí je zvláště ovlivněn podmínkami, za kterých proces probíhá, povahou řídicího děje a strukturou výchozí látky [7].

2.2.3 Modifikační přeměny

Fázové přeměny patří mezi nejdůležitější oblast výzkumu v materiálových vědách. Mechanické vlastnosti materiálů lze v mnoha případech zlepšit vhodným tepelným zpracováním. V soustavě probíhají polymorfnní přeměny, při kterých dochází ke změně struktury jednotlivých fází a nebo rozpadu tuhého roztoku.

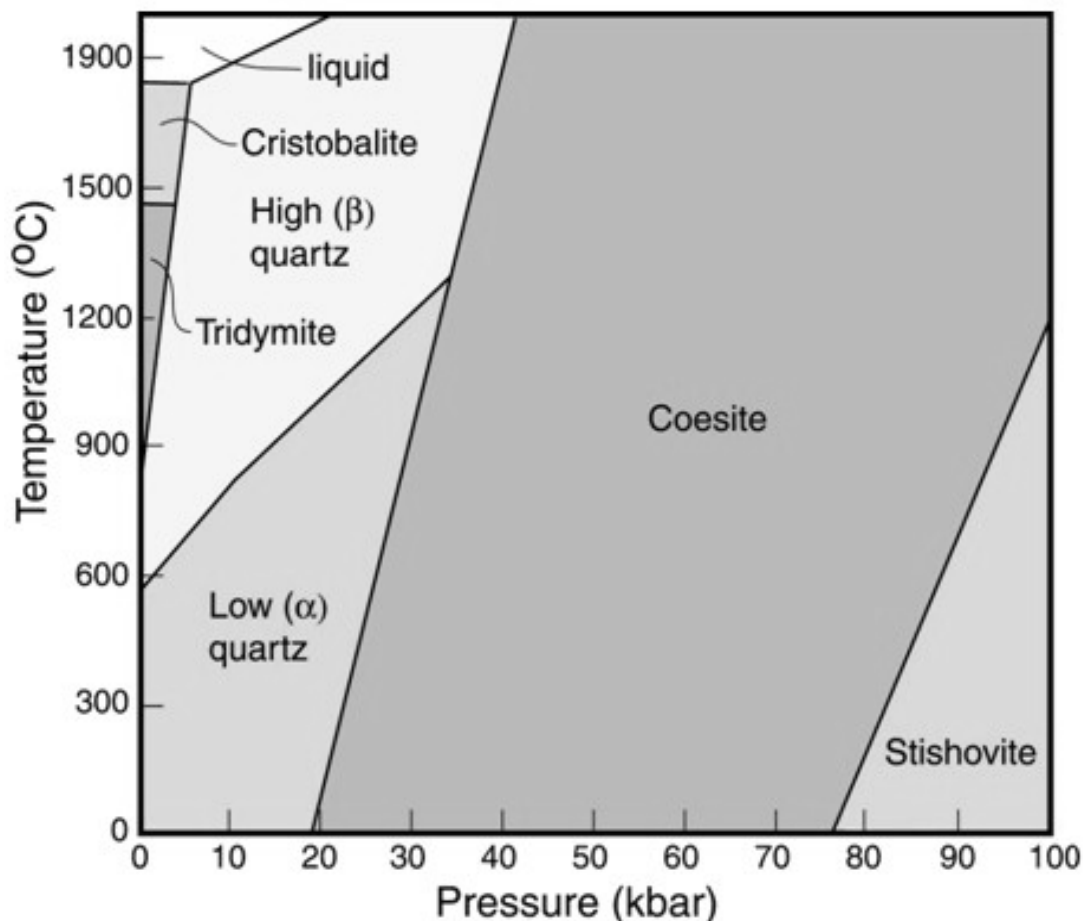
Modifikační přeměny mají podobný průběh jako krystalizace tavenin. Probíhají dvoukrokově: nejdříve nastává nukleace nové stabilnější fáze, a pak postupný růst nukleí. Růst nové fáze se uskutečňuje buď difúzí (náhodným přeskokem atomů přes fázové rozhraní) nebo bezdifúzně tzv. martenzitickou transformací (smykovým pohybem na fázovém rozhraní).

Při modifikačních přeměnách si látka zachovává stejné složení, ale liší se svou strukturou. Tzv. polymorfismus je stav, kdy se určitá chemická sloučenina může v závislosti na krystalizačních podmínkách vylučovat v různých krystalových tvarech. V rámci jednoho minerálu se pro různé formy používá rozlišení α , β . Přeměny mezi krystalovými strukturami jediné látky se nazývají polymorfnními přeměnami. Příkladem je α , β křemen, coesit, stihovit, tridymit a cristobalit srov. obr.2.5. U polymorfnních přeměn, kdy dochází k tvorbě dalších minerálů, jsou fázové přechody náročnější. Často zůstávají zachovány metastabilní polymorfy, zvláště po zchladnutí (např. diamant, silimanit, cristobalit) [38].

Oxid křemičitý má několik polymorfních modifikací a to křemen, cristobalit, tridymit a křemenné sklo. Nejběžnější modifikací SiO_2 je křemen. Krystalovou strukturu křemene tvoří atomy křemíku v tetraedrické koordinaci s atomy kyslíku. S určitými geometrickými odlišnostmi je základní stavební jednotkou ve všech polymorfních modifikacích SiO_2 tetraedr SiO_4 v prostorové vazbě. Křemen a cristobalit se vyskytují ve dvou formách těchto modifikací, a to v nízkoteplotní a vysokoteplotní. Přeměny modifikací SiO_2 se uskutečňují v závislosti na teplotních oblastech jejich stability dvěma způsoby:

- rychlými vratnými, tzv. otočnými přeměnami,
- pomalými, tzv. rekonstrukčními přeměnami.

Otočné, vratné přeměny probíhají mezi nízkoteplotními a vysokoteplotními formami jedné modifikace SiO_2 . Jedná se o tzv. enantiotropní přeměnu, její rychlost je řízena rychlostí přenosu tepla v krystalu. Je tedy ovlivňována velikostí krystalů a druhem i obsahem příměsí v těchto krystalech. Tato přeměna je také spojena se změnou molárního objemu krystalů. Z hlediska změny krystalové struktury modifikací SiO_2 , při otočné přeměně nedochází k přetržení vazeb, dojde jen ke změně energie vazby. Rekonstrukční přeměny jsou pomalé a probíhají při přeměnách vysokoteplotních modifikací SiO_2 . Při těchto přeměnách dojde k přerušení vazeb mezi tetraedry SiO_4 , které tvoří základní strukturální jednotky. Změna molárního objemu krystalu je podstatně větší než u otočných přeměn [3].



obr.2.5: Příklad polymorfních modifikací SiO_2 [39].

2.2.4 Reakce pevných látek

Studium reakcí pevných látek sahá až do 19. stol. Velký rozvoj tohoto oboru pak nastává ve 20. letech 20. stol. K pochopení reakcí pevných látek se o několik let později zasloužili především J. Frenkel, C. Wagner, W. Schottky, kteří přinesli nové názory na strukturu a vlastnosti pevných látek. Difúze v těchto soustavách byla vysvětlena poruchovou strukturou krystalů.

Reakce pevných látek se zvláště uplatňují při výrobě keramiky a maltovin, kde se má pomocí žárových reakcí dosáhnout syntézy žádaných sloučenin, které rozhodují o vlastnostech konečného výrobku. Při těchto reakcích dochází ke značným výdajům tepelné energie. Proto je při těchto vysokoteplotních procesech nutné zohlednit i jejich hospodárné aspekty. Z toho také vyplývá nutnost znalosti kinetiky reakcí pevných látek.

Rychlost reakcí mezi pevnými látkami závisí na teplotě, velikosti částic a na strukturním stavu, zvláště pak na přítomnosti poruch krystalové mřížky a strukturních rozdílů různých polymorfních forem dané látky. Jestliže je mechanismus reakcí složitější, používají se pro popis kinetické rovnice převzaté z klasické reakční kinetiky pro homogenní reakce.

Reakci je vhodné nastavit tak, aby probíhala těsně pod teplotou modifikační přeměny. Bylo zjištěno, že reakce je urychlena přidávkem látky, která tvoří s produktem pevný roztok s většími mřížkovými parametry nebo vytvářejí poruchovou strukturu [8,40].

2.2.4.1 Reakce pevných látek s kapalinami

Rozpouštění pevných látek je považováno za heterogenní reakci, ve které je produkt v dané kapalině rozpustný. Do procesu rozpouštění lze zahrnout následující kroky:

- Transport reakční složky k rozhraní,
- Povrchová reakce,
- Transport produktu do roztoku.

Celková rychlost tohoto procesu je dána nejpomalejším z uvedených dějů. Rychlost rozpouštění ovlivňuje mnoho faktorů jako je velikost povrchu, průměr částic, koncentrace a pH roztoků, teplota, tlak, druh vazeb a typ reaktivních skupin přítomných na povrchu, přítomnost povrchových defektů, nečistot a jiné [8,40].

Rozpouštění přednostně probíhá na krystalových rozích a hranách, protože jsou složeny ze strukturních jednotek, které mají 4 nebo 3 vazby s ostatními jednotkami a výsledkem je zaoblování minerálních zrn. Druhým projevem takového rozpouštění je vznik tzv. negativních krystalových útvarů, kterými jsou například póry, leptové důlky a fluidní inkluze [41].

V mineralogii jsou známy dva základní typy rozpouštění:

- *Kongruentní rozpouštění*: jednotlivé komponenty přecházejí do roztoku ve stejných poměrech, v jakých byly v rozpouštěném minerálu. Nevzniká nová pevná fáze.
- *Inkongruentní rozpouštění*: jednotlivé komponenty přecházejí do roztoku v jiných poměrech než byly v rozpouštěném minerálu. Vzniká tedy roztok o jiném složení než byla původní fáze.

Kongruentní rozpouštění: Příkladem kongruentního rozpouštění je koroze žárovzdorného materiálu obtékaného viskózní sklovinou nebo také rozpouštění zrnitého materiálu, kde jsou krystaly rozpouštěné fáze rozptýleny v souvislé kapalně fázi. Rychlost

rozpuštění je pak vyjádřena jako úbytek hmotnosti pevné fáze obsažené v kapalině o objemu V za jednotku času.

Na rozpuštění pevné fáze v kapalině se podílejí dva základní děje: proces na fázovém rozhraní, který představuje přenos látky z pevné fáze do roztoku v těsné blízkosti jejího povrchu (mezifázové oblasti). A transportní proces, kde je rozpuštěná látka přenášena z mezifázové oblasti do vnějšího roztoku. Rychlost celého procesu je řízena jedním nebo oběma procesy. Jestliže je kapalná fáze nehybná, transport hmotnosti zprostředkovává pouze neustálená difúze produktu od rozhraní. Rozpuštění pevné látky je závislé především na hydrodynamických podmínkách, ve kterých celý děj probíhá, tzn., že záleží na tvaru rozpuštějícího se pevného tělesa a na rychlosti proudění kapalně fáze. Ve vícesložkových systémech mohou rozpuštění podstatně ovlivňovat adsorpce v mezifázové vrstvě nebo difúze složky vyvolaná nejen gradientem této složky, ale i ostatních. Jestliže látka difunduje přes fázové rozhraní, stává se často nestabilním a vzniká na něm spontánní turbulence. Rychlost rozpuštění pak není stejná na celém povrchu rozhraní, dochází k tzv. buňkovému proudění [7].

Jak už bylo zmíněno, pro kongruentní rozpuštění pevné fáze v kapalině jsou charakteristické dva děje: proces na fázovém rozhraní a transportní proces, při kterém je rozpuštěná látka transportována z mezifázové oblasti do okolní kapaliny difúzí a konvekcí. Pro rychlost rozpuštění (j_i) v molech rozpuštěné látky z plošné jednotky povrchu pevné fáze za sekundu platí vztah:

$$2.41 \quad j_i = K (c_0 - c)$$

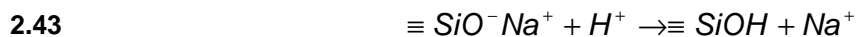
kde c je aktuální koncentrace látky v kapalně fázi, c_0 koncentrace nasyceného roztoku a K je úhrnný koeficient přestupu hmotnosti. Koeficient K definuje vztah:

$$2.42 \quad \frac{1}{K} = \frac{1}{D} + \frac{1}{k}$$

kde k je rychlostní konstanta povrchové reakce, D difúzní koeficient a δ tloušťka mezní vrstvy. Je-li $k \gg \frac{D}{\delta}$, pak platí vztah $K = \frac{D}{\delta}$ a řídicím dějem je difúze. Jestliže je $\frac{D}{\delta} \gg k$, difúzní odpor je malý a řídicím dějem se stává reakce na fázovém rozhraní.

Inkongruentní rozpuštění: Typickým příkladem inkongruentního rozpuštění je koroze křemičitých skel vodnými roztoky. Při ní probíhá výměna alkalických iontů ze skla za H^+ ionty z vodného roztoku a rozpuštění desalkalizované sítě tetraedrů zabudovaných v povrchové vrstvě skla.

První proces zahrnuje difúzi H_3O^+ iontů do křemičité sítě a výměnou reakci:



Druhý pochod je prosté rozpuštění, jehož rychlost roste s rostoucím pH. Ve skle se vytvoří desalkalizovaná vrstva, jejíž tloušťka závisí na čase a dochází v ní k protisměrné difúzi H_3O^+ iontů a Na^+ iontů. Řídicím dějem tohoto procesu lze považovat ustálenou difúzi. V neutrálním a kyselém prostředí jsou rychlost rozpuštění desalkalizované vrstvy skla a rychlost protisměrné difúze H^+ a Na^+ iontů srovnatelné a rozpuštění se po jisté době stává ustáleným dějem. V alkalickém prostředí se sklo rozpouští kongruentně, tzn. že difúzní proces se neuplatní, protože rychlost rozpuštění křemičité sítě je mnohem větší než difúzní vyluhování [7,8].

2.2.4.2 Reakce pevných látek s plyny

Pevné látky reagují s plyny adiční reakcí podle typu $A_{(s)} + B_{(g)} = AB_{(s)}$. Rychlost této reakce vystihuje rovnice:

$$2.44 \quad y = -D \frac{\partial c}{\partial h}$$

kde h je tloušťka vrstvy pevného produktu pokrývající povrch výchozí pevné fáze A. Řídícím dějem je difúze vrstvou produktu, podmíněná bodovými poruchami. Poruchy vznikají na rozhraní vrstvy produktu s jednou z reagujících fází a na rozhraní s druhou zanikají. Jestliže je látka A monodisperzní a částice je možné pokládat za kulové o poloměru r_0 , lze časový průběh reakce vystihnout modelem smršťujícího se jádra, kdy řídicím dějem je ustálená difúze kulovou slupkou produktu.

Při použití chemické depozice v parní fázi (CVD) se využívá reakcí typu:



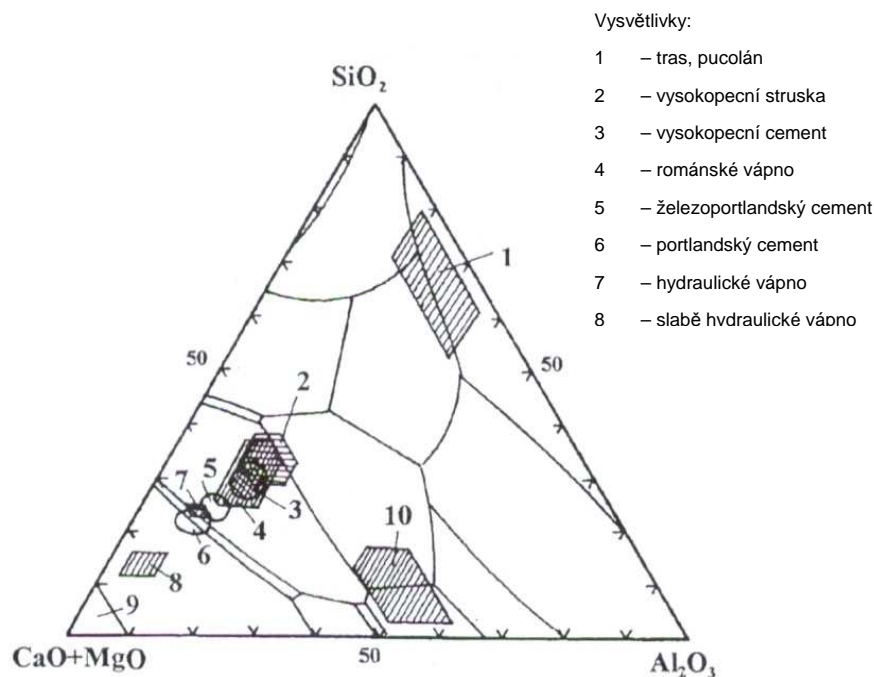
Pevná fáze A se vylučuje ve formě tenké epitaxní vrstvy na podložce, kterou je monokrystal látky A. Průběh růstu vrstvy je sledem několika po sobě jdoucích dějů. Nejdříve probíhá difúze reaktantů plynnou fází k povrchu, pak nastává adsorpce reaktantů, uspořádání v adsorpční vrstvě a nakonec běží vlastní reakce. Povaha řídicího děje závisí na podmínkách proudění plynné atmosféry a výši teploty, kterými lze rychlost růstu epitaxní vrstvy řídit [7,40].

2.2.4.3 Hydratace maltovin

Pojiva jsou látky schopné samovolného zpevňování, jejich hlavní funkcí je spojování zrnitého systému v pevný, kompaktní celek. Funkce pojiv je následná: *tekutost na počátku*, aby se mohla rozmístit na površích a v pórech, *smáčivost* povrchu pojeného materiálu, *vytváření adhezních spojů* a po vhodné době musí docházet k *samovolnému zpevňování pojiva* (vypařením rozpouštědla, vysušením gelu, chemickou reakcí, apod.).

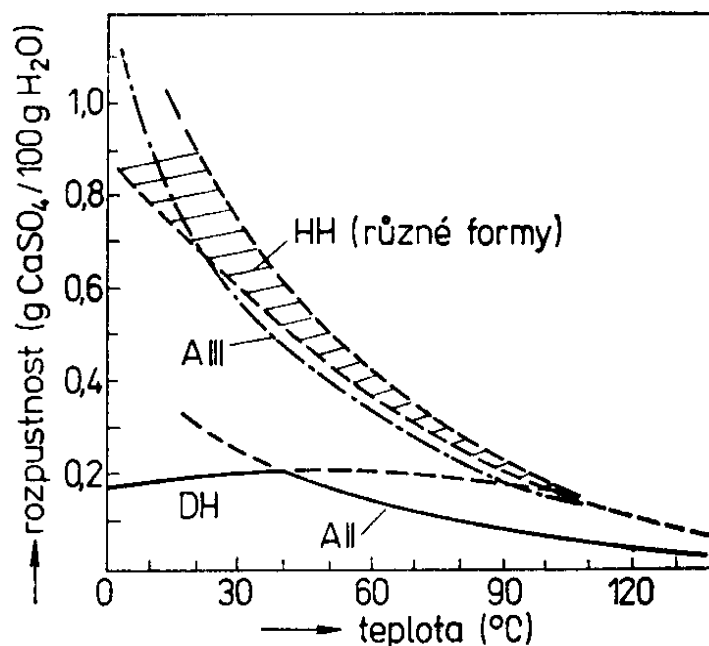
Maltoviny patří do anorganických pojiv. Tvoří důležitou komponentu stavebních materiálů. Podle použití se rozdělují na ve vodě nerozpustné *hydraulické* maltoviny (např. cement), které mohou tuhnut i tvrdnout ve vodě a na *vzdušné* maltoviny, ve vodě částečně rozpustné, musí tuhnut i tvrdnout na vzduchu (vápno, sádra) [8,42]. Výroba cementu v některých státech dosahuje až desítek miliónů tun. Objemem výroby a významem je tedy cement nejvýznamnější, po něm následuje vápno. Výroba sádry a její význam v posledních letech stoupá. Chemické složení základních druhů vzdušných a hydraulických pojiv se dá vyjádřit ternárním diagramem soustavy $SiO_2 - (CaO + MgO) - Al_2O_3$ tzv. Rankin – Wrightovým diagramem srov. obr.2.6 [43].

Podstatou hydratace maltovin je chemická reakce pevných fází obsažených v pojivu s vodou, s následným tuhnutím a tvrdnutím. Po smíchání maltoviny s vodou nejdříve nastává inkubační perioda, pojivo je v této počáteční fázi tvarovatelné. Po skončení inkubační doby dochází samovolně k reakci a zpevňování materiálu. Rozpouštění je prvním krokem při procesu tuhnutí suspenzí maltovin. Z roztoku, který vznikne rozpouštěním maltoviny, se vylučují stálejší hydráty. K samovolnému tuhnutí pojiva dochází v důsledku snižování mezifázové energie mezi částicemi a roztokem. Nastává nárůst těchto částic, ty pak tvoří souvislou pevnou hmotu [42].



obr.2.6: Chemismus hlavních typů anorganických pojiv v soustavě $\text{SiO}_2 - (\text{CaO} + \text{MgO}) - \text{Al}_2\text{O}_3$.
Podle Hlaváče (1988) a Gregerové (1996).

Jak už bylo uvedeno výše, významnou maltovinu představují sádrová pojiva, která vznikají částečnou nebo úplnou dehydratací sádrovce $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tzv. dihydrát. V prvním kroku, kdy dochází k částečné dehydrataci, vzniká hemihydrát $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ tzv. rychle tuhnoucí sádra a ve druhém kroku dochází k úplné dehydrataci za vzniku tzv. pomale tuhnoucí sádry, jejíž hlavní složkou je bezvodý CaSO_4 tzv. anhydrit III. Ve směsi s vodou všechny druhy sádrových pojiv zpětně hydratují a hydratace je doprovázena tuhnutím [8]. Přeměna hemihydrátu na dihydrát je doprovázena přeměnou plastického materiálu na elastický bez téměř žádné objemové změny. Podle Le Chateliera je příčinou zpevnění krystalizace sádrovce z přesyceného roztoku, který se vytváří rozpouštěním hemihydrátu.

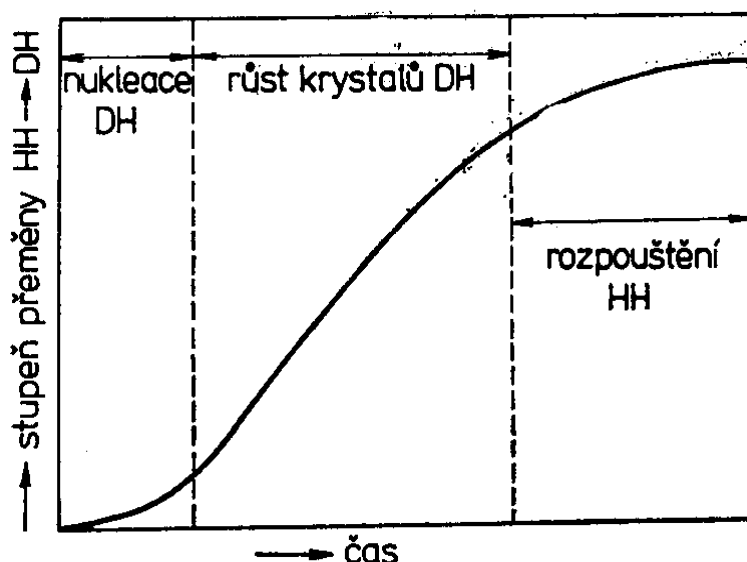


obr.2.7: Rozpuštnost hemihydrátu(HH), dihydrátu (DH) a anhydritu (A) [8].

Při procesu tuhnutí a tvrdnutí je nutná znalost poměru rozpustnosti jednotlivých fází systému $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ve vodě. Na obr.2.7 je vidět, že nejlepší rozpustnost při t do $100\text{ }^\circ\text{C}$ má hemihydrát. Dihydrát má zejména při nižších teplotách menší rozpustnost. Ve vodní suspenzi utvoří hemihydrát nasycený roztok, který je však vzhledem k dihydrátu přesycený.

Dihydrát se začne vylučovat tak, že se na povrchu dosud nerozpuštěných krystalů hemihydrátu utvoří zárodky dihydrátu. Ze zárodků pak rostou směrem do roztoku jehlicovité krystalky, které se navzájem proplétají, až vytvoří pevnou strukturu. Hydratace (chemický děj) probíhá současně s přestavbou struktury (fyzikální děj). Proces tuhnutí a tvrdnutí sádry je složen z rozpouštění hemihydrátu, nukleace dihydrátu a jeho postupného růstu [8,44].

Na obr.2.8 je znázorněna časová závislost stupně hydratace hemihydrátu na dihydrát ve vodní suspenzi. Na křivce je patrná indukční perioda, v níž nastává heterogenní nukleace. Po vytvoření zárodků, krystaly rychle rostou. To indikuje rychlejší vzestup křivky. Rychlý nárůst krystalů pokračuje do okamžiku, než se volný povrch hemihydrátu zmenší natolik, že CaSO_4 nestačí přecházet do roztoku v takovém množství, v jakém se odčerpává vylučováním dihydrátu. Proto se v poslední etapě stává řídicím dějem rozpouštění (difúzní transport) a hydratace se zpomaluje. Hydratace materiálu je tedy závislá i na vnějších podmínkách, teplotě, přidavku cizích látek, apod. [42].



obr.2.8: Časová závislost stupně hydratace ve vodní suspenzi hemihydrátové sádry (HH – hemihydrát, DH – dihydrát) [8].

Hemihydrátová sádra se vyznačuje rychlým tuhnutím. Pro zpomalení tohoto děje se používají látky jako CaO , klíh, boritany, fosforečnany. To umožňuje prodloužení doby ke zpracování. Poslední dvě přísady ke zpomalení tuhnutí fungují tak, že na povrchu hemihydrátu vytvoří málo rozpustné produkty, a tak zpomalují jeho přechod do roztoku. Při procesech, kdy je naopak nutné tuhnutí urychlit, se přidávají tzv. urychlovače tuhnutí jako NaCl , Na_2SO_4 , které zvyšují rozpustnost hemihydrátu. Tuhnutí sádrových pojiv je exotermním procesem [8,16,42,44].

Sádrová pojiva mají širokou škálu uplatnění. Rychle tuhnoucí sádra se používá mj. na keramické formy, v modelářství a štukatérství. Pomalu tuhnoucí sádra se uplatňuje jako podkladová vrstva pod pryžové krytiny, na podlahy, na stavební dílce. Anhydritová maltovina se používá např. na omítky, podlahy, apod. [45].

2.3 Struktura a vlastnosti významných silikátových surovin

Silikáty jsou sloučeniny křemíku a kyslíku, ve kterých se kovové prvky slučují s jednotlivými nebo zákonitě uspořádanými tetraedry, a tvoří tak sloučeniny oxidu křemičitého. Silikáty přibližně tvoří 30% všech minerálů a utváří asi 90% zemské kůry.

Tyto nerosty jsou podstatně zastoupeny téměř ve všech ložiskách užitkových minerálů, jako doprovodné minerály rudních ložisek (hlušina), ale jako i nositelé cenných kovů (Ni, Zn, Be, Zr, Li, Cs, Rb, U, atd.).

Využívání nerostných surovin na území České republiky má bohatou historii, sahá až do období pravěku. Zhruba od 4. stol. př. n. l. se těžila ložiska cínu, zlata, stříbra, mědi, železa a dalších kovů, rovněž se získávaly i jíly pro výrobu keramiky a některé další materiály. Ve 13. a 14. stol. se těžba v českých zemích zaměřovala na zlato a stříbro, dobývaly se rudy kovů (Fe, Cu, Pb, Sn), vápence, jíly, cihlářské suroviny, písky, křemenné suroviny atd. Od 19. stol. nastává expanze dobývání surovin, která trvala do konce 20. stol. Největší význam měla těžba uhlí, železné rudy a stavebních surovin.

Od druhé poloviny 20. stol. byla Česká republika významným světovým producentem uranu, černého i hnědého uhlí, grafitu, kaolinu, jílu, bentonitu, diatomitu, křemenných písků, živců i stavebních surovin. Do celosvětové hospodářské krize v r. 2009 byla produkce většiny surovin stabilní. Hospodářská recese se však projevila i v těžbě všech nerostných surovin. Z keramických materiálů byl nejmarkantnější propad v produkci kaolinu, jílu, bentonitů a diatomitů. Přesto se však ČR stále pohybuje mezi předními evropskými a v některých případech i světovými producenty určitých nerudních surovin s podíly v jednotkách procent. Platí to zejména v případě kaolinu, bentonitů a živců. Životnost zásoby kaolinu, živců, diatomitu a sklářských písků se pohybuje v řádech desítek let, i když u nejkvalitnějších a nejdostupnějších surovin je výrazně menší. V případě jílu, bentonitů, slévárenských písků a křemenných surovin jsou životnosti zásob mnohem vyšší a pohybují se v řádech stovek let [45].

2.3.1 Mineralogie silikátů

Mineralogie je velmi rozsáhlý vědní obor. Podle specializovaných disciplín ji lze rozčlenit na všeobecnou (studuje obecné zákonitosti morfologii, strukturu, fyzikální vlastnosti,...), systematickou (rozděluje minerály do tříd, oddělení a skupin podle chemické a strukturní příbuznosti), topografickou (zabývá se výskytem minerálů podle typu, geneze a polohy nalezišť), genetickou (studuje vznik, výskyt, přeměny minerálů v nejrůznějších paragenezích), technickou (aplikuje poznatky mineralogie na technické hmoty jako betony, strusky, elektrárenské popílky a podobné materiály), experimentální (studuje minerály syntetizované v laboratorních podmínkách, sleduje jejich chování za různých teplot a tlaků). Významným trendem je vytváření mezioborových disciplín, zaměřených především na stavebnictví, chemické a materiálové inženýrství [46].

- *Dělení*

Jak bylo popsáno v úvodu, systematická mineralogie rozděluje jednotlivé minerály do tříd, oddělení a skupin podle chemické a strukturní příbuznosti. Podle stavby rozdělujeme silikáty do 6 tříd:

Nesosilikáty – do této třídy spadají skupina olivínu (forsterit, fayalit, chondroit, atd.), skupina granátu (pyrop, almandin spessartin, atd.), staurolitu (topaz, staurolit, chloritoid), zirkonu (thorit, coffinit, zirkon), minerály Al_2SiO_5 (sillimanit, andalusit, kyanit) a ostatní nesosilikáty (titanit).

Sorosilikáty – patří sem skupina hemimorfitu (hemimorfit, bertrandit), melilitu (akermanit, gehlenit) a epidotu (zoisit, epidot, allanit, atd.).

Cyklosilikáty – jsou zastoupeny skupinou afinitu, turmalínu (skoryl, elbait, dravit) a beryl-cordieritu (beryl, cordierit, sekaninait,).

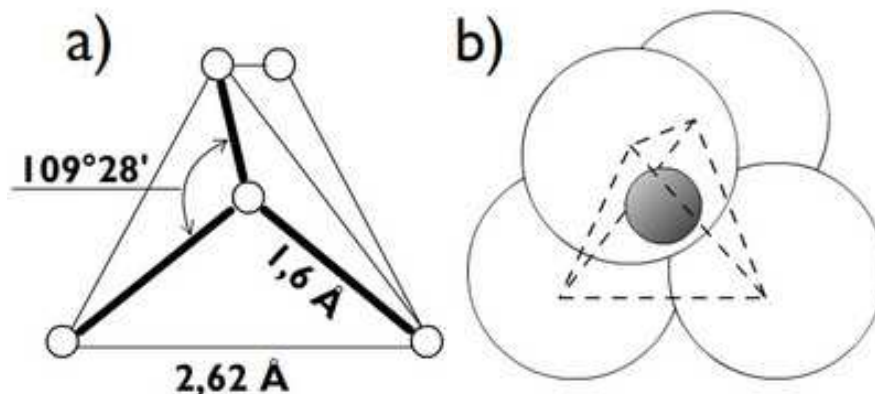
Inosilikáty – do této třídy se řadí minerály skupiny amfibolů (čedičové, alkalické amfiboly, řada tremolit-feroaktinolit, atd.) a pyroxenoidů (wollastonit, spodumen, augitová řada, řada enstatit-ferosilit, řada diopsid-hedenbergit, ...).

Fylosilikáty – jsou velkou rodinou minerálů, do které řadíme skupinu serpentinu-kaolinitu (kaolinit, chryzotil, dickit, nackrit, antigorit, lizardit), skupinu mastku-pyrofilitu, skupinu slíd (flogopit, annit, biotit, muskovit, illit, ...), skupinu smektitů (montmorillonit, saponit) a skupinu chloritů (klinochlor, chamosit, sudoit, ...)

Tektosilikáty – jsou zastoupeny skupinou živců (sanidin, ortoklas, mikroklin, celsián a řada plagioklasu – sodnovápenaté živce), foidů (leucit, nefelín, atd.) a zeolitů (chabazit, natrolit, analcim, mordenit, atd.). V některých mineralogických systémech jsou tektosilikáty děleny na tektosilikáty bez cizích aniontů (živce, leucit a nefelín) a tektosilikáty s cizími anionty (některé foidy – sodalit, nosean a hauyn) [47].

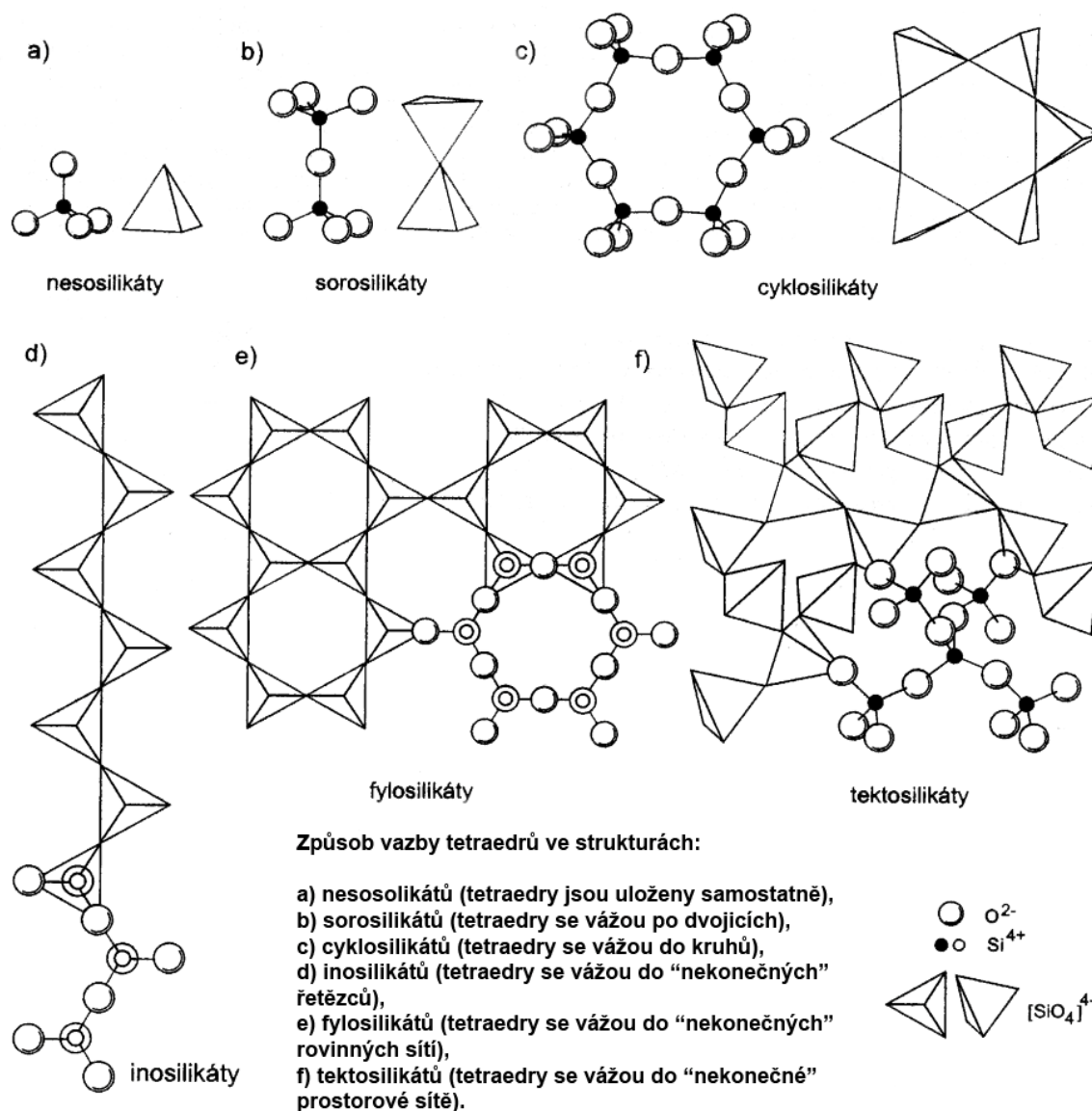
- *Struktura a vlastnosti*

Křemičitany mohou mít velmi komplikované složení a strukturu, a proto je lze systematicky členit jen podle krystalové stavby. Hlavní prvky, které se účastní stavby silikátů jsou: Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Be^{2+} , Al^{3+} , B^{3+} , Si^{4+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , O^{2-} , F^- , H^+ . Základní stavební jednotkou je křemíko-kyslíkový tetraedr $[\text{SiO}_4]^{4-}$, který je tvořen centrálním atomem křemíku, jenž je obklopen čtyřmi velkými atomy kyslíku, nacházejícími se ve vrcholech tetraedru srov. obr.2.9.



obr.2.9: a) schematické znázornění tetraedru $[\text{SiO}_4]$ b) schematické znázornění téhož tetraedru s reálným poměrem ve velikosti atomů (atom křemíku je šrafovaný a je skryt v "dutině" mezi relativně velkými atomy kyslíku) [48].

Tyto tetraedry mohou ve struktuře silikátů existovat jako samostatné strukturní jednotky nebo se mohou vzájemně spojovat do složitějších útvarů, tvořit řetězce, vrstvy nebo kruhové struktury sdílením jednoho kyslíkového atomu dvěma sousedními tetraedry srov. obr.2.10. Ve struktuře silikátů může být určitá část centrálních atomů Si nahrazena atomy Al. Jde v podstatě o nahrazení části tetraedrů $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetradry $[\text{AlO}_4]^{5-}$ (tzv. alumosilikáty). K uvedené substituci křemíku hliníkem dochází pouze u určitých strukturních typů silikátů [48].



obr.2.10: Způsob vazby tetraedrů ve strukturách silikátů [38].

Nesosilikáty – tzv. křemičitany s izolovanými tetraedry, které tvoří samostatnou strukturní jednotku. Vazba těchto izolovaných samostatných tetraedrů je uskutečňována pomocí vnějších kationů, které se nachází v mezerách mezi tetraedry. Uspořádání atomů ve strukturách je poměrně těsné, a proto se vyznačují vysokou hustotou a tvrdostí. Většinou vykazují pseudošesterečnou nebo pseudokrychlovou souměrnost.

Sorosilikáty – jsou křemičitany s izolovanými skupinami tetraedrů. Ve struktuře jsou tetraedry SiO₄ spojovány přes vrcholy do malých skupin, které jsou v prostoru od sebe odděleny koordinačními polyedry jiných kationtů. Do této skupiny patří i smíšené struktury (kombinace neso a sorosilikátů), ve kterých se vyskytují jednoduché tetraedry SiO₄ spolu se skupinami Si₂O₇. Ve strukturách sorosilikátů se velmi často objevují další anionty, zejména fluor a hydroxylová skupina. Tyto křemičitany krystalizují v jednodlenné soustavě.

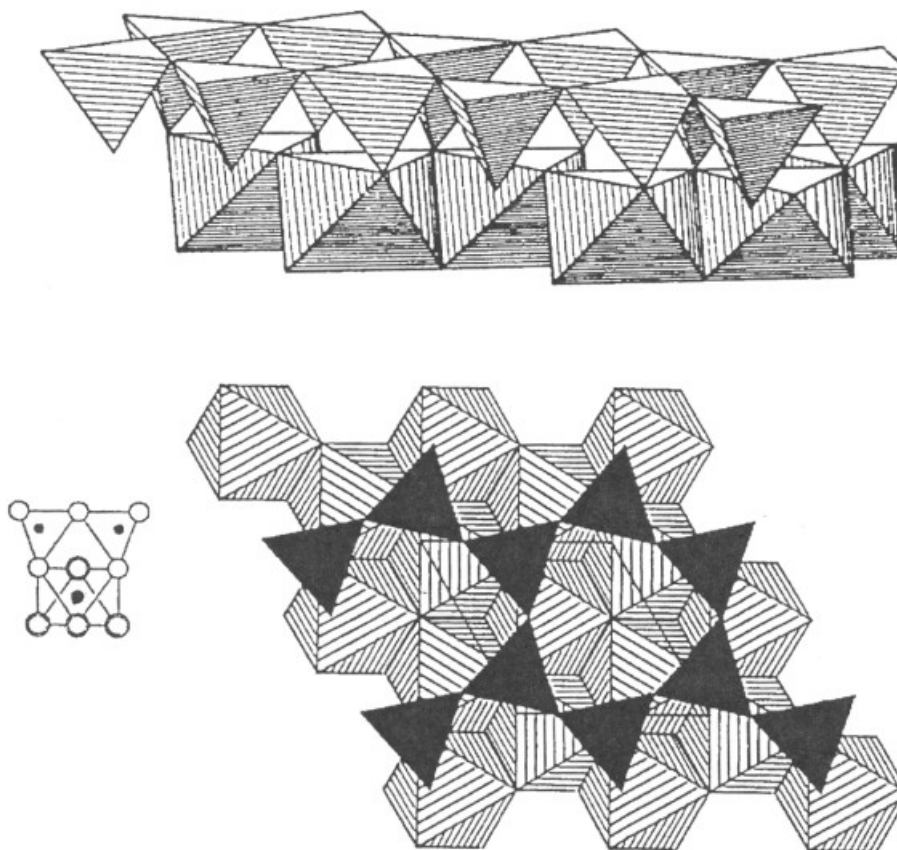
Cyklosilikáty – křemičitany s kruhovou vazbou. Struktura cyklosilikátů je charakterizována spojením minimálně tří tetraedrů SiO₄ do uzavřených kruhů (cyklů), sdílením vždy dvou vrcholových kyslíků. Poměr Si:O u jednoduchých cyklů je 1:3. Většinou dochází k propojení

6 tetraedrů SiO_4 (beryl, turmalín) a vzniká tak typická aniontová skupina $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{-12}$. Krystalizují většinou v klencové nebo šesterečné soustavě.

Inosilikáty – křemičitany s řetězovitou vazbou tetraedrů. Mají tetraedr vázaný buď v jednoduché nebo dvojité řetězce. Tetraedry v řetězci mohou být navzájem různě orientovány a opakují se v periodických cyklech. Podle počtu tetraedrů v daném cyklu se rozlišují řetězce dvočlánkové, trojčlánkové nebo vícečlánkové. Ve struktuře se pak různé typy řetězců tetraedrů SiO_4 střídají s „vrstvami“ koordinačních polyedrů jiných kationtů, nejčastěji Mg, Fe, Ca, Na nebo K. Toto uspořádání má za příčinu vznik slabších vazeb mezi oběma strukturními komplexy, což se odráží na některých fyzikálních vlastnostech (štěpnost). Tyto křemičitany mají několik štěpných rovin, které probíhají souběžně s řetězci. Krystaly mají stébelnatý nebo vláknitý vzhled. Mezi nejvýznamnější patří struktury s jednoduchými dvočlánkovými silikátovými řetězci, kde poměr Si:O je 1:3 a aniontová část je obvykle prezentována jako $(\text{Si}_2\text{O}_6)^{-4}$ (pyroxeny). Dále jsou významné struktury s dvojitými dvočlánkovými silikátovými řetězci, ve kterých je poměr Si:O = 1:2,75 a typickou aniontovou skupinou je $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{-6}$ (amfiboly). Pro wollastonit jsou charakteristické jednoduché trojčlánkové řetězce a pro rodonit řetězce pětičlánkové.

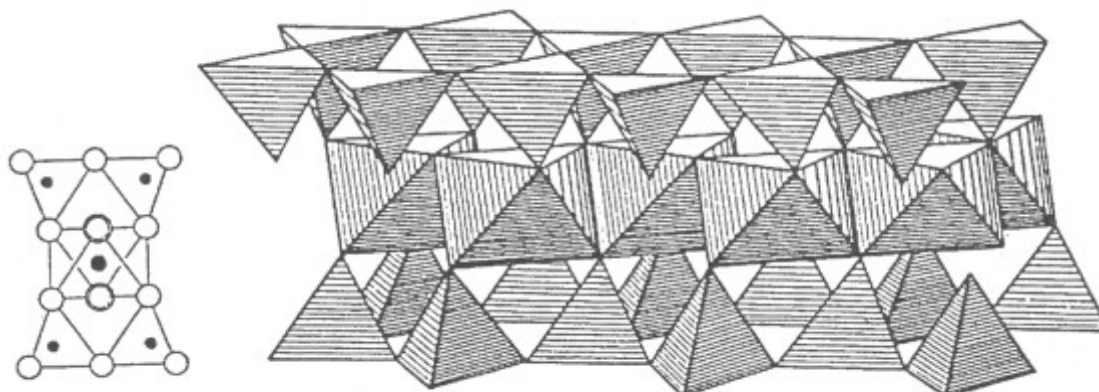
Fylosilikáty – jsou křemičitany s plošnou vazbou tetraedrů. Mají vrstevnatou strukturu. Základem je tetraedr, který se třemi kyslíky propojuje do dvojrozměrných nekonečných sítí. Podle celkové struktury se rozlišují na planární, kde síť tetraedrů jsou rovinné (např. slídy, kaolinit) a neplanární, ve kterých je periodicitu vrstev narušována nebo jsou vrstvy ohnuté, případně cylindricky stočené (např. antigorit, chrysotil). Dvojrozměrné periodické síť tetraedrů, v nichž jsou tetraedry spojeny třemi vrcholy a čtvrtý vrchol směřuje na libovolnou stranu kolmo na rovinu sítě tetraedrů, mají v idealizovaném případě hexagonální symetrii [6]. Fylosilikáty jsou složeny z opakujících se sekvencí vrstev vzájemně spojených tetraedrů (T) a oktaedrů (O). T síť je složena z šesti křemičitých tetraedrů s hydroxylovou skupinou $(\text{OH})^-$ ve středu. Při propojení apikálních kyslíků tetraedrické sítě s oktaedrickou vznikají dva typy vrstev: Vrstvy 1:1 (vrstvy T-O): zde se propojuje jedna tetraedrická s jednou oktaedrickou sítí viz obr.2.11.

Tektosilikáty – tzv. křemičitany s prostorovou vazbou tetraedrů. Strukturně se vyznačují prostorovou vazbou tetraedrů SiO_4 . V této struktuře propojuje každý kyslík dva tetraedry a poměr Si:O je 1:2. Výsledkem je pevná a stabilní struktura. Pokud jsou ve struktuře pouze tetraedry SiO_4 je celková struktura elektricky neutrální. Ostatní tektosilikáty mají ve struktuře i jiné ionty, nejčastěji Na, K nebo Ca. Některé tektosilikáty mají dutiny, které jsou obsazovány komplexy hydratovaných kationtů (zeolity). Struktury tektosilikátů jsou ovlivňovány uspořádáním atomů Al v tetraedrických pozicích. U vysokoteplotních modifikací je toto uspořádání statistické, u nízkoteplotních fází dochází k pravidelnému rozmístění atomů Al a tím ke snížení celkové symetrie struktury.



obr.2.11: Spojením jedné tetraedrické a jedné oktaedrické sítě vznikne vrstva 1:1 (t-o vrstva). Při propojení dojde k deformaci a snížení symetrie tetraedrické vrstvy, jak je patrné na spodním obrázku. Podle Weiss, Kužvart (2005).

Vrstvy 2:1 (vrstvy T-O-T) jsou spojením jedné oktaedrické a dvou tetraedrických sítí srov. obr.2.12. Tetraedrické sítě mají opačnou polaritu, připojují se tedy každá z jedné strany svými apikálními kyslíky k oktaedrické síti [46].



obr.2.12: Spojením dvou tetraedrických sítí s opačnou polaritou a jedné oktaedrické sítě vznikne vrstva 2 :1 (t-o-t vrstva). Podle Weiss, Kužvart (2005).

2.3.2 Jílové minerály

Nomenklaturní komise AIPEA (Association Internationale Pour l'Étude des Argiles) a CMS (Clay Minerale Society) definují jíl jako směsný přírodní materiál primárně složený z jemně zrnitých minerálů, který je obecně plastický při přiměřeném obsahu vody a ztvrdne po vysušení či vypálení. Jíly se vyznačují plasticitou, malou velikostí částic a kvalitou keramického střepu po vypálení. Spojená komise AIPEA a CMS dohodla, že minerály přítomné v jílech lze rozdělit na minerály jílové a doprovodné minerály.

Do jílových zemin, které jsou podle ČSN 72 1330 charakterizovány podílem zrnitostní frakce pod $2\ \mu\text{m}$, se řadí kaolíny, jíly a hlíny. Hlína obsahuje 20 až 50 % podílu pod $2\ \mu\text{m}$, jíl má více než 50% podílu pod $2\ \mu\text{m}$. Nositelem charakteristických vlastností a hlavní funkční složkou jílových zemin jsou tedy jílové minerály. *Kaolinit* $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$, který je vedle illitu nejrozšířenější jílový minerál na území České republiky, je základní složkou kaolinu a nejčastější složkou jílu a hlín. Tvoří destičky o velikosti 0,1 až $3\ \mu\text{m}$ a tloušťce asi $0,05\ \mu\text{m}$. Mezi další významné jílové minerály patří dvojrvtvý *halloysit* $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, který má mezi strukturálními vrstvami podobnými kaolinitu navíc slabě vázané molekuly vody. Jeho částice zaujímají tyčinkovitý tvar s velikostí řádově stejnou jako částice kaolinitu. Dalším významným minerálem je *montmorillonit* $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_2$, který má trojvrstvou strukturu. Vyskytuje se v jemnějších částicích než kaolinit a halloysit (až 60% pod $0,1\ \mu\text{m}$) a mezi jeho strukturální vrstvy snadno vniká voda, čímž způsobuje bobtnání a při vysychání zase smrštění [8].

Jílové minerály patří mezi nejhojněji zastoupené v zemské kůře. Jsou podstatnou částí půd, a také jednou z prvních surovin, které lidstvo začalo využívat. Tyto minerály patří k přírodním nanomateriálům, jejichž strukturu lze podle potřeby modifikovat a technologicky využít. Proto se dřívější i současné studie zaměřují na jejich podrobný rozbor, popis strukturální stavby. Vlastností jednotlivých skupin jílových minerálů je tzv. polytypismus tj. výskyt v několika strukturálních modifikacích, které jsou budovány z vrstevných jednotek o identické či přibližně identické struktuře a složení, krystalochemickou klasifikaci a analýzu strukturálních deformací.

Fylosilikáty jsou minerály s vrstevnatou strukturou. Velmi často se fylosilikáty označují obecným pojmem jílové minerály. Mezi jílové minerály se vedle fylosilikátů řadí i některé oxidy a hydroxidy (hliníku, železa, minerály skupiny alofánu), které dodávají jílové hmotě plasticitu, a které ji po vypálení vytvrzují. Tyto jsou však vedle fylosilikátů minoritními složkami jílu, vyskytují se převážně v jemně disperzních formách. Jílové minerály jsou v hojném množství přítomny v sedimentárních horninách [46].

Jedná se tedy o hydratované křemičitany s vrstevnatou strukturou. V širším slova smyslu se za jílové minerály považují minerály jílové frakce, tedy minerální částice o velikosti pod 2 nebo $4\ \mu\text{m}$. V užším významu jílové minerály představují hydratované amorfni nebo různě dokonale krystalické fylosilikáty s velikostí částic menší než $2\ \mu\text{m}$ [49].

Fyzikální a technologické vlastnosti závisí nejen na složení a struktuře příslušných jílových minerálů, ale i na velikosti a tvaru částic. Jednou z nejdůležitějších vlastností jílových zemin je rozdělení velikosti částic. Hrubší podíly se stanovují tříděním na sítích (plavení, prosívání), u jemnějších podílů se uplatňují sedimentační metody nebo separace frakcí v proudící kapalině a pro velmi jemné částice se využívá centrifuga.

Granulometrické složení má významný vliv na chování suroviny při keramickém zpracování. Čím menší jsou částice jílového minerálu, tím více se uplatňují vlastnosti jejich povrchů, na něž se adsorbují různé cizí ionty [8]. Mezi významné vlastnosti jílových minerálů

patří zejména schopnost iontové výměny vázat vodu a reakce s organickými látkami za vzniku organo-jílových komplexů [49].

S ohledem na vaznou funkci v pracovních směsích jílové minerály představují významnou keramickou surovinu. Jak už bylo zmíněno, jílové zeminy tvoří s vodou plastická, dobře zpracovatelná těsta, která lze sušit a vypálit bez deformace, a proto jsou základem tradičních typů keramiky. Při výrobě keramiky dodávají vytvářecím směsím tvárnost, jež je tím lepší, čím jemnější je zemina.

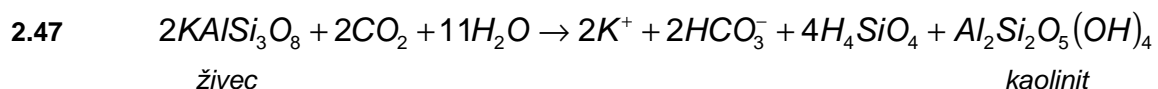
Jílové minerály se využívají nejen v keramice, své uplatnění rovněž nacházejí jako plniva, izolanty, molekulová síta, sorbenty, filtry, nosiče, katalyzátory. Jílové minerály se také používají při zpracování potravin, krmiva, nápojů, v papírenském průmyslu, při výrobě syntetické kůže, jako ochranné povlaky, ve farmaceutickém průmyslu, v kosmetice, v keramických a žáruvzdorných materiálech, v plastech, kaučuku, lepidlech, v nátěrových hmotách a v mnoha dalších oblastech spotřebního průmyslu. Ucelené pojednání o využití jílových minerálů lze nalézt v referátech Konty a Murraye [4,5].

2.3.2.1 Kaolin

Kaolin je bílá, žlutá, hnědá, červenavá až modrá jílová hornina. Hlavní složkou je kaolinit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Kaolin vzniká větráním a chemickou přeměnou živců a dalších alumosilikátů. Může tvořit samostatná ložiska vzniklá větráním žul, arkóz, ortorul a dalších hornin. Vyznačuje se jemnozrností, snadnou dispergovatelností, chemickou inertností, nízkou abrazí a cenovou dostupností. Společně s kaolinem se často vyskytuje halloysit, což je dioktaedrický 1:1 fylosilikát, který je složením, použitím i vznikem blízký kaolinitu a v budoucnosti bude ceněn pro katalýzu při zpracování ropy [6].

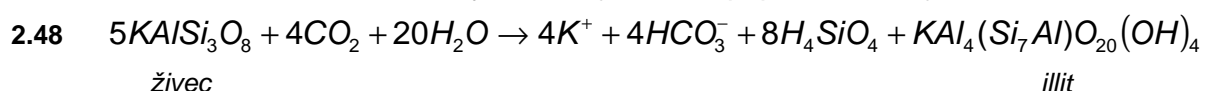
Mezi dioktaedrické 1:1 fylosilikáty skupiny serpentinu-kaolinu patří tři různé polytypy kaolinu: kaolinit, dickit a nakrit. Chemické složení kaolinů je poměrně stabilní a lze je vyjádřit podílem oxidů: 46,54 % SiO_2 , 39,50 % Al_2O_3 a 13,96 % H_2O . V přírodních kaolínech je nutné počítat s určitou variabilitou hlavních oxidů a jako příměsi jsou nejčastěji přítomny Fe, Ti, K a Mg. Minerály podskupiny kaolínu vznikají zvětráváním nebo nízkoteplotní hydrotermální proměnou živcových hornin. Způsob vzniku velmi často ovlivnil jejich výsledné vlastnosti [6].

Vznik kaolinitu zvětráváním draselných živců je možné popsat rovnicí 2.47. Při této kaolinitizaci hrály významnou roli dva faktory: přítomnost roztoků bohatých na oxid uhličitý, které prosakovaly horninou, a přítomnost organických látek (huminových kyselin), které způsobily redukci iontů Fe^{3+} na snadno migrující ionty Fe^{2+} :



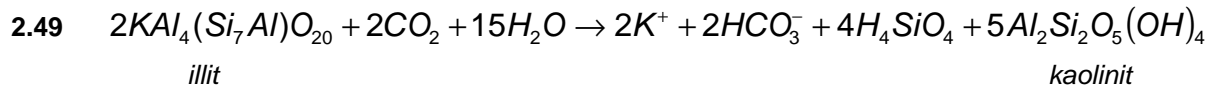
Za předpokladu dostatečného odvodu kyseliny křemičité H_4SiO_4 z ložiska vznikne kaolinit.

Vznik illitu zvětráváním draselných živců je možné popsat následující rovnicí:



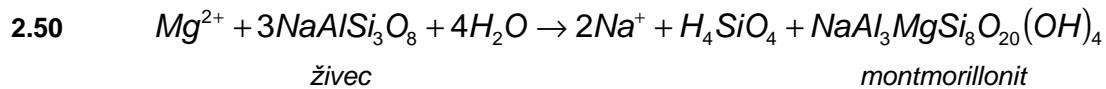
Illit vzniká jako primární fáze reakce za podmínky dostatečného odvodu kyseliny křemičité z ložiska.

Kaolinit může také vznikat jako sekundární fáze dalším rozkladem illitu za podmínky intenzivnějšího odvodu rozpustných draselných solí z ložiska podle rovnice:



Z uvedených rovnic je zřejmé, že oba minerály, kaolinit a illit, mohou za vhodných podmínek vznikat v jednom ložisku vedle sebe.

Analogicky lze popsat hydrolytický rozklad sodného živce albitu za vzniku kaolinitu nebo reakčního meziprojektu montmorillonitu. Proces je možné popsat následující rovnicí:



Ze směsných draselnosodných živců mohou tedy za určitých podmínek vznikat vedle sebe všechny tři uvedené jílové minerály – kaolinit, illit i montmorillonit [3].

Kaolinová ložiska se dělí do dvou skupin – primární (zbytková) a sekundární (sedimentární). Kaolin se většinou těží lžícovými bagry v jámových několikaetážových oprámcích pod hladinou podzemní vody, kterou je třeba trvale odčerpávat. Na dně jámy dochází k rozplavení kaolinu a následně se potrubím dopraví v suspenzi k další úpravě do plavírny. Ve spirálovém rozplavovači se oddělí jemná frakce od úlomků křemene a nekaolinizované matečné horniny. Suspenze jemné frakce (10-95% kaolinitu v surovině, jemný křemen, slída) se zavede do hydrocyklonů k dalšímu dělení na velikostní frakce. Jílová suspenze se zahušťuje v nádržích, částice pod 0,02 mm se oddělují v odstředivkách. Hrubší krystaly se oddělují ultraflotací nebo se štěpí, prosívají, suší nebo kalcinují. Odvodnění probíhá v odpařovacích, rotačních filtrech a lisovacích filtrech, sušením v rotačních nebo rozprachových sušičkách. Vlastnosti kaolinu závisí na minerálním složení matečné horniny. Přeplavením těchto reziduálních hornin vznikají jíly (jejichž podstatnou součástí je právě kaolinit) které jsou rozsáhle průmyslově využívány [6].

Jedním z důležitých faktorů pro využití přírodních kaolinů je tzv. bohatost kaolinů, posuzovaná podle výplavu, tj. obsahu částic zeminy s velikostí částic d menších než 20 μm. Bohaté kaoliny mají výplav větší než 35 %, kaoliny středně bohaté 20 až 35 % a kaoliny chudé 12 až 20 %. Kaoliny s výplavem pod 12 % nejsou průmyslově využitelné. Kaolin se používá jako plavený produkt. Ve výjimečných případech jako surový. Plavený kaolin obsahuje cca 80 hmot. % i více minerálu kaolinitu. Běžně obsahuje i různá množství příměsí (illit, muskovit, montmorillonit, křemen). Přítomnost jednotlivých příměsí v plaveném kaolinu a jejich obsah může výrazně ovlivnit jeho vlastnosti při technologickém zpracování [6].

Kaolinitické jíly lze v závislosti na jejich průmyslovém využití rozdělit na *pórovinové* a *bělninové* vhodné pro ušlechtilou keramiku, *žáruvzdorné jíly* pro výpal ostřiv, pro výrobu žáruvzdorného šamotového zboží a *kameninové a dlaždicové jíly* pro výrobu slintutých keramických výrobků. Plavený kaolin, který je zbavený nejílových minerálů, se používá jako plnivo do papíru, plastů, pryží, barev, lepidel, tmelů, izolací, farmaceutických a kosmetických výrobků, dále k výrobě porcelán, keramiky, šamotu, cihel, střešních tašek, cementu, žáruvzdorných materiálů, uplatňuje se i v potravinářství, používá se také při filtraci např. olejů [50]. Kaolin pro keramiku musí obsahovat co nejvíce Al₂O₃ a co nejméně taviv (K₂O, Na₂O) a chromogenních složek (Fe₂O₃, FeO, TiO₂). Bělost plaveného kaolinu je rozhodující při jeho použití bez tepelného zpracování (výroba papíru).

Světová výroba kaolinu se od roku 1984 pohybovala nad úrovní 20 mil. t a v roce 1990 zřejmě dosáhla vrcholu (27 760 kt). Po poklesu na 20 960 kt (rok 1993) světová produkce opět zvolna roste. Světové ložiskové zásoby kaolinu jsou odhadovány na cca 12-14 mld. t.

Hlavními producenty kaolinu jsou USA, Velká Británie, Brazílie, Čína a Česká republika. Podíl ČR na světové produkci v roce 1999 činil zhruba 5%.

V tab 2.3 jsou uvedeny státy s největší produkcí kaolinu a dále je zde udáno množství vytěženého kaolinu v kilotunách (kt) za roky 2001, 2002 a 2003.

tab 2.3: Světová produkce kaolinu [51].

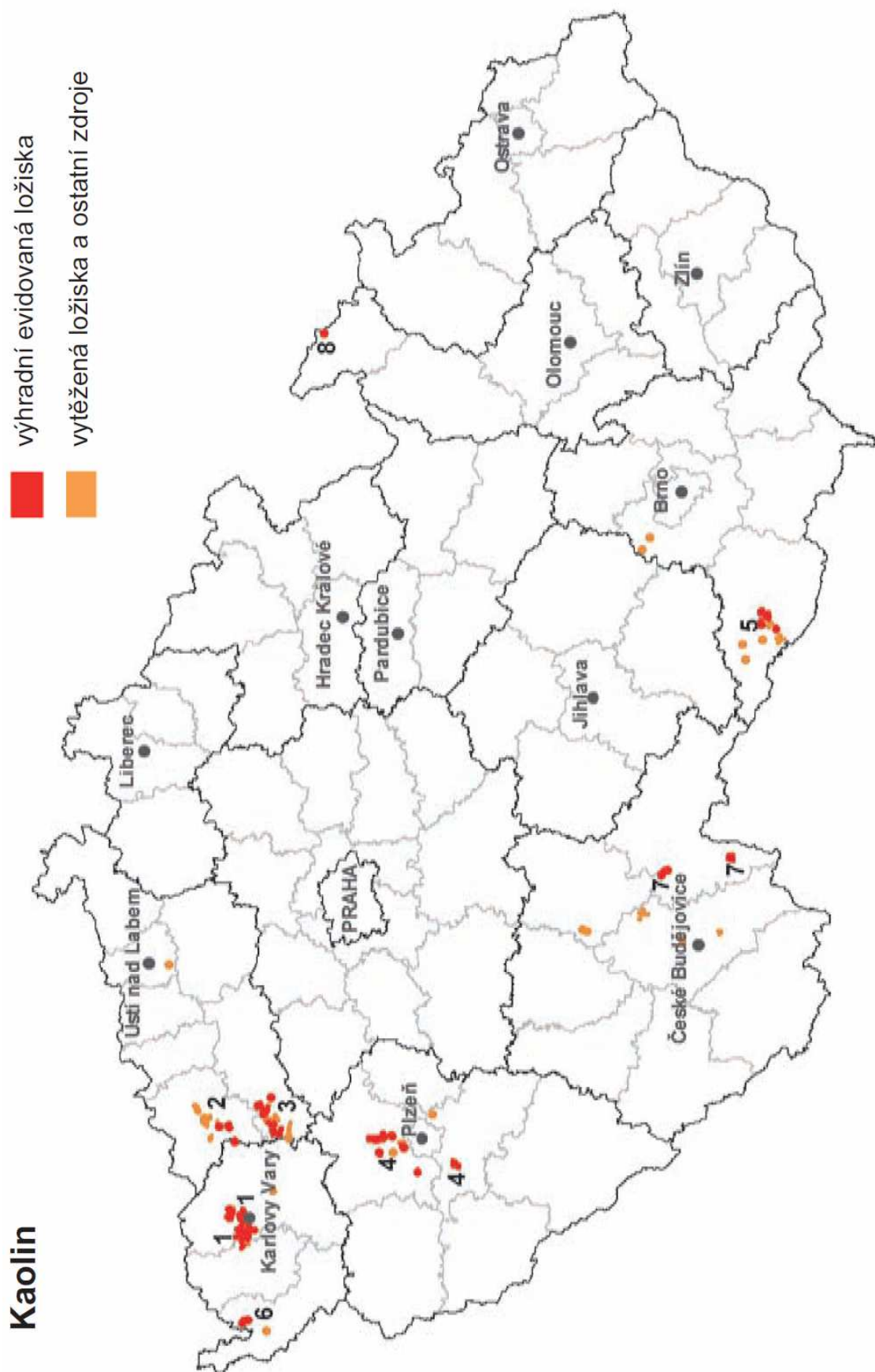
Stát	2001	2002	2003
Celosvětová produkce Kaolinu (kt)			
Brazílie	1900	2000	2300
Čína	1500	1500	1600
Česká republika	562	562	582
Francie	377	339	323
Německo	697	741	738
Írán	761	593	-
Korejská republika	850	1055	1100
Malajsie	382	324	426
Mexiko	400	745	798
Španělsko	506	419	450
Turecko	2204	372	370
Velká Británie	8110	2163	2097
USA	600	8010	8010
Vietnam	600	600	-
Ostatní země	2669	2577	3906
Celková celosvětová produkce	22200	22000	22700

V současnosti se nejdůležitější ložiska kaolinu nacházejí v Anglii (Cornwall - primární ložisko) a v USA (Georgia a Jižní Karolína – sekundární ložiska). Mezi další významná světová ložiska dále patří Kolumbie s roční těžbou 7 mil. tun jílových surovin, Rusko, Ukrajina, Uzbekistán a Kazachstán se zásobami nad 20 mil. tun, Německo, Čína s roční produkcí 1 mil. tun a se zásobami 2,5 mld. tun, Brazílie, Indie, Thajsko a Francie, kde se ročně získává přes 1 mil. tun. Předpokládá se, že v roce 2013 bude celosvětová výroba kaolinu dosahovat 24,8 milionů metrických tun [52].

Těžba i výroba kaolinu má v ČR dlouholetou tradici. Ložiska kaolinu v České republice patří mezi největší a nejkvalitnější na světě, nejvýznamnější z nich se nachází na Karlovarsku, Kadaňsku, Podbořansku, Plzeňsku a Znojemsku. Hlavními minerály karlovarského kaolinu v jílové frakci jsou středně uspořádaný kaolinit, illit, křemen a muskovit. Karlovarský kaolin se vyznačuje vysokou pevností po vysušení a výbornými licími vlastnostmi s bílou vypalovací barvou a dobrou transparentí porcelánu. Dále se karlovarský kaolin používá na výrobu sanitární keramiky, elektroporcelánu, jako plnivo pryže, papíru a kosmetických prostředků.

Kadaňský kaolin se skládá z poměrně dobře uspořádaného kaolinitu, křemene, slíd, muskovitu a vyběleného biotitu, reliktů živce a místy z chloritu. Používá se v papírenském průmyslu a v jemné keramice (sanitní keramika a elektroporcelán). Podbořanský plavený kaolin se používá hlavně v papírenském průmyslu.

V Plzeňské pánvi je známo přes dvacet ložisek kaolinu, z nichž se v současné době tři těží. Všechna ložiska obsahují 50 až 60 % křemene. Z jílových minerálů převládá v základní hmotě často velmi dobře uspořádaný kaolinit nad illitem. Kaolin z Plzeňské pánve se uplatňuje hlavně jako plnivo při výrobě papíru, pryže a v posledním období jako nátěrový papírenský kaolin a surovina na výrobu skelných vláken. Menší část produkce se používá na výrobu obkladaček a dlaždic. Plavený kaolin ze Znojemské oblasti se užívá hlavně při výrobě papíru a v keramice [6]. Na obr.2.13 je uveden přehled ložisek kaolinu evidovaných na území České republiky.



obr.2.13: Ložiska kaolinu evidovaná na území České republiky [53].

V ČR jsou kaoliny rozděleny podle použitelnosti:

- *Kaolin pro výrobu porcelánu a jemné keramiky (KJ)* – jedná se o nejkvalitnější kaolin s vysokými požadavky na čistotu, reologické vlastnosti, pevnost po vysušení, čistě bílou vypalovací barvu (obsahy $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ bez úpravy vysokointenzitní elektromagnetickou separací do 1,2 %), žáruvzdornost min. 33 s.ž. (1730 °C).
- *Kaolin pro keramický průmysl (KK)* – nemá přesně definované vlastnosti, používá se v různých keramických recepturách. Ceněna je bílá a bělavá vypalovací barva, nízké obsahy barvicích oxidů, apod.
- *Kaolin pro papírenský průmysl (KP)* – používá se jako plnivo do papíru a jak nátěrový - zde je požadována vysoká bělost za syrova a nízké obsahy abrazivních částic. Dále jako plnivo do gumy (zde se požadují nízké obsahy tzv. „gumárenských jedů“ – Mn do 0,002 %, Cu do 0,001 % a Fe do 0,15 %), plastů, skleněných vláken atd.
- *Kaolin titaničitý (KT)* – má obsah TiO_2 nad 0,5 % a vyskytuje se pouze na Karlovarsku, kde vznikl ze žul s vysokým obsahem Ti-minerálů. Zkoušky i praxe prokázaly v některých případech možnost snížení obsahů TiO_2 vysokointenzitní elektromagnetickou separací, pak je část z těchto kaolinů využitelná jako KJ, příp. KK i KP.
- *Kaolin živcový (KZ)* – obsahuje vyšší podíly nekaolinizovaných živců, používá se hlavně pro keramický průmysl, zejména pro výrobu sanitní a užitkové keramiky [53].

2.3.3 Současné poznatky

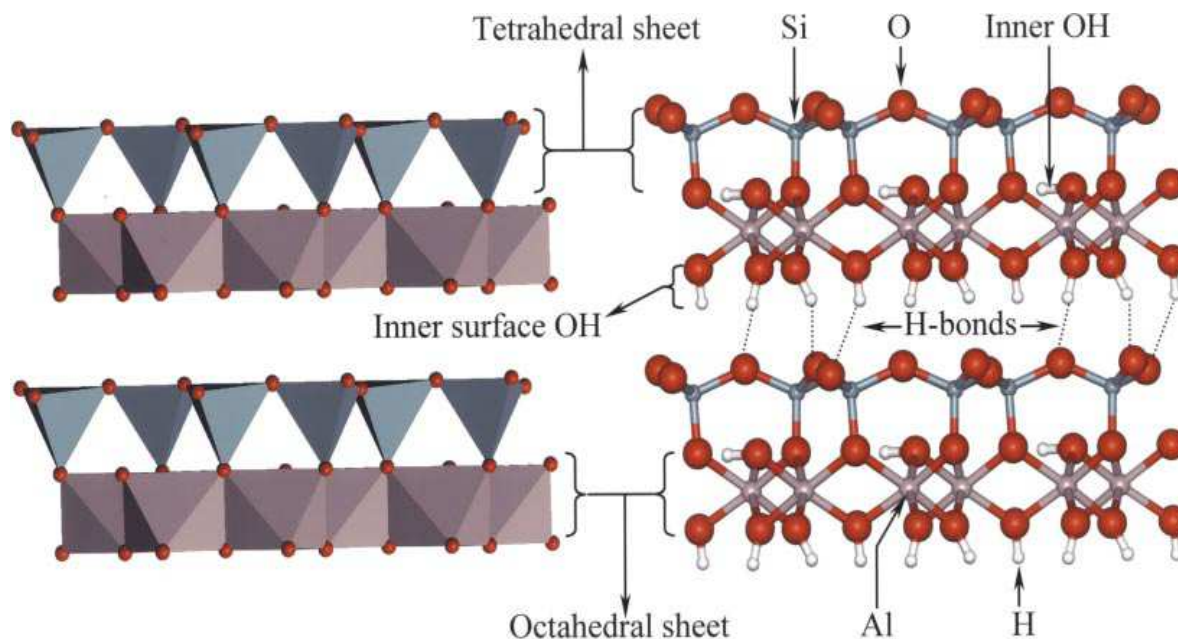
Chování minerálů bohatých na kaolin při jejich tepelné úpravě je již dlouhou dobu studován pro svůj podstatný význam při průmyslovém zpracování [54]. Studium jílových zemin při zahřívání se zabýval již v 19. stol. Le Chatelier. Je obecně přijaté, že mezi teplotami 400 až 800 °C probíhá v minerálu tzv. dehydroxylace. Tento proces je spojen s destrukcí vrstevnaté struktury fylosilikátů [49]. Chování jílových zemin za zvýšených teplot je určeno jak druhem jílového minerálu, tak i doprovázejícími složkami. Při studiu je zvláště věnována pozornost chování kaolinitu, který představuje základní jílovou složku.

2.3.3.1 Dehydroxylace kaolinitu

Struktura kaolinitu je tvořena vrstvou tetraedrů $[\text{SiO}_4]^{4-}$ a vrstvou oktaedrů $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{9-}$. Obě vrstvy jsou spojeny chemickými vazbami Si-O-Al. Na obr.2.14 můžeme vidět uložení obou vrstev ve struktuře kaolinitu, spojených přes apikální kyslík. Na vnější straně oktaedrální sítě se nachází tzv. inner-surface hydroxyl groups nebo outer hydroxyl groups, pro které se používá označení ouOH . Na rozhraní mezi tetraedrickou a oktaedrickou vrstvou se nachází tzv. inner hydroxyl groups (inOH).

Mezi typické vlastnosti kaolinitu, a také ostatních fylosilikátů patří dehydroxylace (ztráta OH^- skupin) při zahřívání. Reakce v kaolinitu během jeho ohřevu jsou studovány řadu let pomocí různých technik (XRD, DTA, TG, TDA, plynová chromatografie, elektronová mikroskopie, FT-IR). Nejasnosti ohledně dehydroxylace však stále přetrvávají. Proces uvolňování hydroxylových skupin ze struktury kaolinitu není dosud úplně pochopený, rovněž mechanismus dehydroxylace, vytváření metakaolinitu a jeho struktura [55]. Dehydroxylace kaolinitu je endotermická reakce, endotermní efekt je způsoben ztrátou strukturní vody. Tato reakce je závislá nejen na teplotě, ale i na parciálním tlaku H_2O a aktivační energii [56]. Podle studie Heideho a Földvariho [57] maximální teplota dehydroxylace závisí na stupni neuspořádanosti ve struktuře kaolinitu. Hindar [58] dokazuje, že se endotermická dehydroxylace rozděluje na dva oddělené procesy s ($T_{\text{max}} \approx 550$ a ≈ 600 °C). V prvním kroku

nastává ztráta strukturální vody a destrukce kaolinitového pláště a ve druhém kroku nastává rekombinace Al_2O_3 a SiO_2 na metakaolinitovou strukturu.

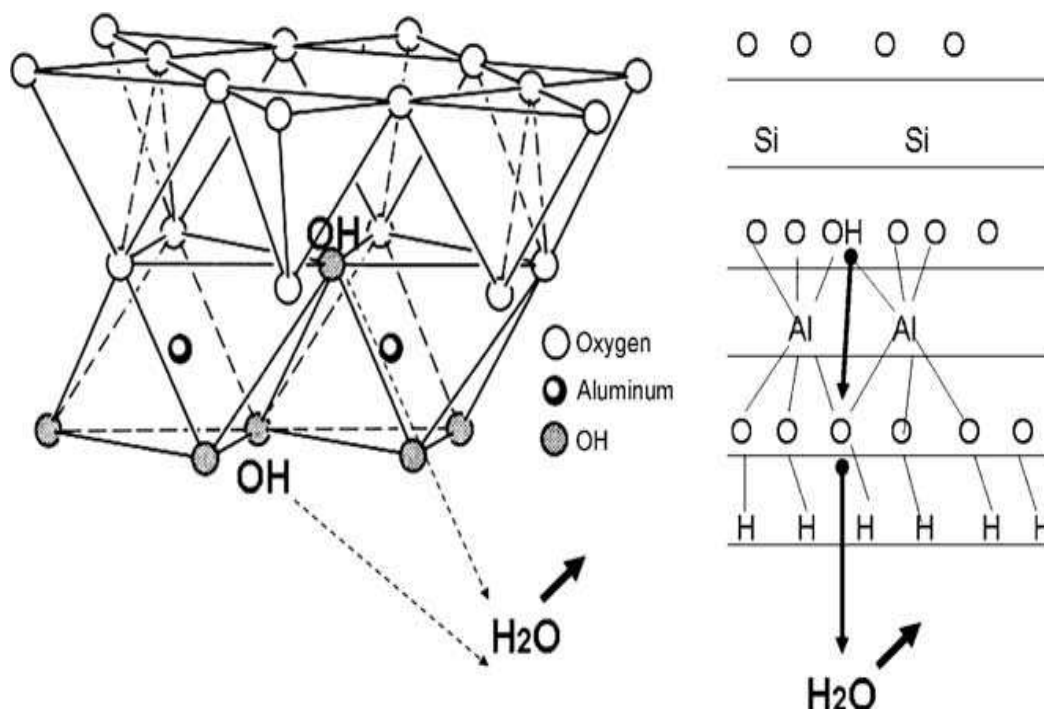


obr.2.14: Strukturální model kaolinitu [59].

Řada prací v literatuře je věnována kinetice uvolňování vody z kaolinitu. V jedné z nich ukázali Duncan a Mackenzie (1969), že nejlépe vyhovuje kinetický model, předpokládající jako řídicí děj rychlost nukleace nové fáze, reprezentovaný vztahem:

$$2.51 \quad -\ln(1 - \alpha) = kt.$$

Dehydroxylací vystoupí voda z oktaedrických vrstev (srov. obr.2.15), aniž by byla porušena jejich kontinuita a vrstvy tetraedrů $[\text{SiO}_4]$ zůstanou zcela nezměněny, tento jev se nazývá topotaxe [7].



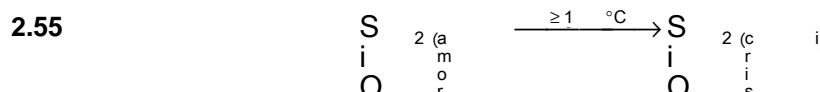
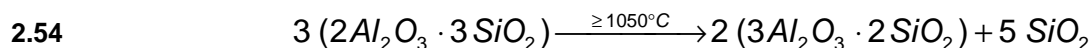
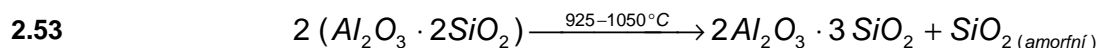
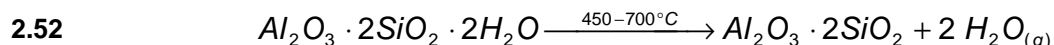
obr.2.15: Schematické znázornění uvolňování vody ze struktury kaolinitu [57].

Hodnoty aktivační energie (E_A) dehydroxylace se mohou pro různé druhy kaolinitu značně lišit podle obsahu nečistot, morfologie krystalků, defektů struktury, a také parciálního tlaku vodní páry v okolní atmosféře. Mezi nejčastěji uváděné patří hodnoty E_A od 140 do 250 kJ·mol⁻¹. Podle Anthonyho a Garna (1974) je reakce řízena pouze za nízkého parciálního tlaku vodní páry, zatímco při vyšším tlaku se uplatňuje růst nukleí vyžadující odlišný matematický popis [8].

Tepelná dehydratace sloučenin obsahujících OH⁻ skupiny jako je kaolinit způsobuje tvorbu molekul vody v důsledku interakce se sousedními OH⁻ skupinami. Uvolňování vody z oktaedricky koordinovaných Al³⁺ iontů může vytvářet izolované OH⁻ skupiny [57].

Bez ohledu na uvolňování adsorbované vody ($T \leq 150$ °C), dehydroxylaci předchází tzv. před-dehydroxylační proces, který běží v rozmezí teplot od 160 do 300 °C [71]. Kaolinit při dehydroxylaci přechází na metakaolinit s málo výraznou krystalickou strukturou. Tento proces probíhá na fázovém rozhraní. Mechanismus dehydroxylace zahrnuje transport OH⁻ skupin k fázovému rozhraní, reakci mezi těmito skupinami na fázovém rozhraní a následně transport produktu – molekul vody – k okraji krystalu. Rychlost dehydroxylace je dána nejpomalejším z těchto kroků, kterým je difúze molekul vody mezi vrstvami kaolinitu. Z toho lze usuzovat, že dehydroxylace je řízená difúzí [55].

Čtyři hlavní děje probíhající během kalcinace kaolinitu lze popsat následovně: nejdříve nastává dehydroxylace kaolinitu na metakaolinit srov. rov. 2.52, poté dochází ke krystalizaci Al-Si spinelové fáze z metakaolinitu viz rov.2.53, pak probíhá tvorba mullitu rov. 2.54 a následně krystalizace cristobalitu z amorfního SiO₂ rov. 2.55 [57,60,61,62].



Stechiometrické vzorce nevystihují nerovnoměrnost ve struktuře a složení uvedených produktů. Metakaolinit může obsahovat malé množství vody. Spinelová fáze se může vyznačovat výraznými rozdíly v poměru obou oxidů, to stejné platí do jisté míry i o mullitu.

Jednotlivé procesy, vystižené uvedenými rovnicemi 2.52-2.55, a kvalita produktů je velmi ovlivněna vlastnostmi původního kaolinitu. Významnou roli představuje tvar a distribuce velikosti částic, stupeň krystalizace a uspořádání kaolinitické struktury, množství adsorbovaných a substituovaných iontů, přítomnost a množství nečistot nebo vedlejších minerálů a nastavení podmínek, za kterých probíhá tepelná úprava minerálu [57,63,64,73].

Kaolinit s uspořádanou strukturou přechází v méně reaktivní metakaolinit. Mechanická a ultrazvuková úprava uspořádaného kaolinitu má za příčinu zvýšení neuspořádanosti ve struktuře minerálu, delaminaci, a také zmenšení velikosti částic [65,66,67,95].

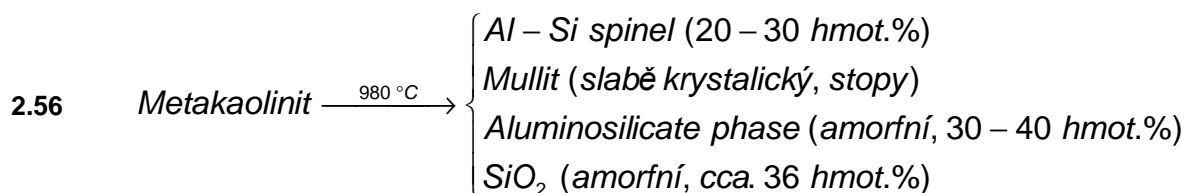
U kaolinitu probíhá dehydroxylace v rozmezí teplot 400 – 750 °C. Produktem rozkladu je metakaolin s nevýrazně krystalickou strukturou příbuznou kaolinitu. S ohledem na obsah Al_2O_3 v kaolinitu (stechiometricky 39,5 % hmot.) jsou jedinými termodynamicky stabilními produkty při pálení kaolinitu mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) a cristobalit (c- SiO_2). Mullit vzniká nad teplotou 1100 °C. Za nízkých teplot (do 1300 °C) si často zachovává pseudomorfní tvary kaolinitu, kdy nastává topotaxe. Vedle mullitu rozkladem spinelové fáze vzniká také oxid křemičitý, který nad 1200 °C přechází na cristobalit [7,8,68].

Jak již bylo popsáno výše, mullit vzniká nad teplotou 1100 °C z kubické fáze se spinelovou strukturou, který je v literatuře rovněž nazýván jako defektní spinel. Přeměnou přechodné kubické fáze metakaolinitu na mullit se již zabývaly spousty prací. Ačkoli se předpokládá tvorba $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ s fcc (face-centered cubic) kyslíkovou strukturou, často je tato fáze popisována jako defektní spinel, kde Al ionty obsazují místa v oktaedrální i tetraedrální síti.

Četná literatura se přiklání k tvorbě Al-Si spinelu jako jednoho z meziproduktů při tvorbě mullitu během tepelné úpravy kaolinitu viz 2.56., přestože ještě nedošlo k oficiálnímu uznání této teorie. Práce Pasky [69] tvrdí, že dané procesy jsou ovlivněné rychlostí ohřevu a tvorba spinelu a pseudotetragonálního mullitu jsou vzájemně si konkurující reakce. Na druhou stranu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ stejně jako další modifikace Al_2O_3 jsou běžné meziprodukty během tepelné syntézy mullitu při použití různých solí a alkoxydových prekurzorů nebo hlinitých hydroxidů (gibbsit, bayerit) a oxidů-hydroxidů (boehmite, diaspor) [70].

Defektní spinel se tvoří z metakaolinitu při 950 °C. Přibližné složení této fáze je možné vystihnout oxidovým vzorcem $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ [8].

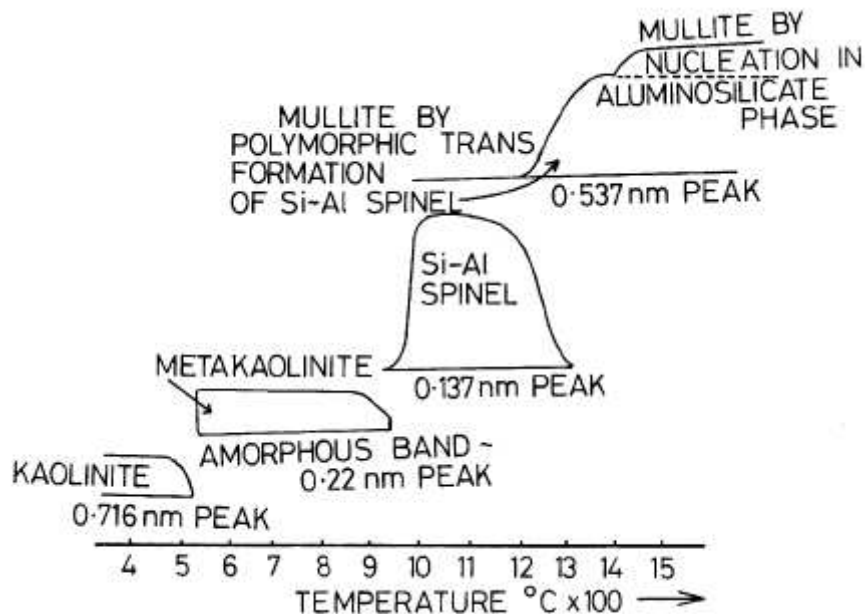
Předpokládá se následující složení produktu [72]:



Jak již bylo zmíněno, teplotní rozklad kaolinitu na termodynamicky stabilní fázi, kterou představují mullit nebo cristobalit, je mnohem komplikovanější proces než popisují uvedené rovnice. Příkladem je odstranění residuálních hydroxylových skupin z metakaolinitu [71], ke kterému dochází za současné tvorby několika fází a za formace mullitu, jež probíhá několika mechanismy [72]. Kromě podmínek, za kterých reakce probíhá (rychlost ohřevu, hmotnost vzorku, použité metody,...) je průběh procesu ovlivněn mnoha dalšími faktory, např. stupněm neuspořádanosti struktury kaolinitu [57], parciálním tlakem vodních par [73,74] a rychlostí ohřevu [60,74].

Některé současné studie [72] ukazují, že mullit vzniká polymorfní transformací Al-Si spinelu a krystalizací z amorfní hlinitokřemičité fáze, namísto dříve předpokládané syntézy mullitu reakcí v pevné fázi. Přehled procesů probíhajících při kalcinaci kaolinitu je znázorněn na obr.2.16.

Mnoho prací je věnováno studiu kinetice dehydroxylaci kaolinitu. S ohledem na vliv strukturních poruch kaolinitu, použité metody a reakčních podmínek je těžké dosáhnout přesné hodnoty celkové aktivační energie. Nejčastěji uváděné hodnoty E_A a A se pohybují v intervalu od 140 do 250 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ a od 10^8 do 10^{14} s^{-1} . Hodnota aktivační energie narůstá s rostoucím parciálním tlakem vody v reakčním prostředí a s rostoucí strukturní neuspořádaností [75].



obr.2.16: Znáornění přeměn probíhajících při tepelné úpravě kaolinu. Převzato z ref. [72].

2.3.3.2 Využití metakaolinitu

Kaolinit patří k nejvýznamnějším, v přírodě nejrozšířenějším a v průmyslu nejvyužívanějším jílovým minerálům. Tento minerál $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ neobsahuje barvicí oxidy, má nízkou sorpční kapacitu, nízké smrštění sušením, ale i menší stabilitu v suspenzi a nízkou pevnost za syrova [76].

Většina surového kaolinu je pro zvýšení obsahu užitkové složky (kaolinitu) upravována suchou nebo mokrou cestou. Upravený kaolin se používá pro různé účely a podle toho jsou na surovinu kladeny různé nároky. Nejvíce kaolinu se spotřebuje pro nátěry a jako plnivo v papírenském průmyslu (kolem 45 %), v keramickém průmyslu při výrobě porcelánu a ostatní keramiky (kolem 20 %). Dále jako plnidlo do gumy, plastů a barev, výtuhy optických vláken, při výrobě žárovzdorných materiálů, v kosmetickém, farmaceutickém a potravinářském průmyslu. Kaolin je také výchozí surovinou pro výrobu umělého zeolitu [5].

Odstraněním vody kalcinací dochází ke zvětšení vnitřního povrchu materiálu a podle použitého technologického postupu dochází k přípravě různě aktivního produktu. Hrubší zrnitostní frakce metakaolinitu lze využít zejména ve stavebním průmyslu jako plniva do suchých omítek, štuků a betonových směsí. Jemně vytríděné zrnitostní frakce se využívají při výrobě geopolymérů, protipožárních nátěrů, pěn. Dále nachází využití v obkladových a stavebních prvcích, malířských nátěrech, žárovzdorných materiálech, apod.

Metakaolin jako aktivní příměs v betonu, zlepšuje jeho mechanické a chemické vlastnosti. Přísadou metakaolinitu dochází ke zvýšení pevnosti, zlepšení nasákavosti a reologických vlastností betonu, omezuje tvorbu výkvětů. Metakaolin umožňuje náhradu cementu (do cca 10 hm. %), zvyšuje odolnost povrchu betonu proti působení vody a chemických rozmrazovacích látek. V betonových směsích může nahrazovat používanou mikrosiliku. Metakaolin je využitelný také jako příměs do vápenných malt (omítek), zlepšuje jejich mechanické vlastnosti a zvyšuje jejich odolnost proti zmrazovacím cyklům. Aplikací metakaolinitu dochází ke zlepšení tepelných a někdy i vlhkostních vlastností omítek [50].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Výběr a analýza vstupní suroviny

Pro vlastní studium byl v této práci použitý komerčně dostupný Karlovarský kaolin pro keramiku Sedlec Ia, který je na trh dodáváný společností Sedlecký kaolin a.s. Jedná se o vysoce kvalitní surovinu, která byla svého času prohlášena za světový standard a jako taková je někdy dosud uváděna v zahraniční literatuře. Na trhu je dostupná od r.1892. Obsah kaolinitu v plaveném produktu přesahuje 90 % hmot. Hlavní příměsí tvoří křemen a fylosilikáty ze skupiny slíd. Dle údajů výrobce materiál obsahuje 36,5 až 37 % hmot. Al_2O_3 , 0,85 % hmot. Fe_2O_3 a 0,20 % hmot. TiO_2 . Ztráta žiháním je 13 % hmot. Medián ekvivalentního průměru částic je 1,2 až 1,4 μm a obsah částic nad 60 μm nepřesahuje 0,03 % hmot. [8,12].

Složení, struktura a další vlastnosti použitého kaolinu byly popsány v předchozích kapitolách. V této kapitole jsou uvedeny metody využití ke studiu teplotního rozkladu kaolinitu. Pro všechna stanovení bylo použito propadu pod sítím s velikostí oka 40 μm .

3.2 Studium dehydroxylace kaolinitu

3.2.1 Termická analýza (Efluenční plynová analýza EGA)

Termická analýza s detekcí uvolněných plynů (EGA) určuje plynné složky, stanovuje i chemické složení plyných směsí vznikajících při rozkladu vzorku. Takto lze získat další významné informace o povaze testovaného materiálu. Tato metoda používá termogravimetrii v kombinaci s různými spektrometry či chromatografií. Příkladem můžou být kombinace: TG + MS – termogravimetrie s hmotnostní spektrometrií nebo TG + GC – termogravimetrie s plynovou chromatografií [82,77].

Pro vlastní analýzu byla použita kombinace TG + FT-IR – termogravimetrie s infračervenou spektrometrií. Plynné produkty rozkladných procesů, které jsou ve vzorku tepelně indukovány, byly přes vyhřívanou kapiláru přiváděny do měřicí cely infračerveného spektrometru. Zde byla stanovena jejich kvalita a teplotní interval, na kterém se tyto plyny uvolňují.

Vzorek kaolinu o hmotnosti 20 mg byl rovnoměrně rozvrstven po dně korundového kelímku. Kelímek byl umístěn do termického analyzátoru Q600 (TA Instruments), srov. obr.3.1, spojeným s měřicí celou FT-IR spektrometru Nicolet iS10 (Thermo Scientific) přes vyhřívanou kapiláru (200 °C). Vzorek byl zahříván na teplotu 1200 °C s rychlostí ohřevu 10 °C · min⁻¹ v inertní atmosféře argonu.

3.2.2 Vliv uspořádanosti struktury na kinetiku dehydroxylace

Vzorek Sedleckého kaolinu Ia o hmotnosti 10 g byl na vibračním mlýnu postupně mletý 0, 10, 30, 45, 60, 120 a 180 min. Mletím vzorku různě dlouhý čas vznikly ve struktuře poruchy, které vedly k poklesu strukturní uspořádanosti kaolinitu. U vzorku mletého delší dobu jak půl hodiny byla po 30 minutách provedena odstavka v mletí, aby nedošlo k zahřátí vzorku na teplotu vyšší, jak 60 °C. Takto bylo získáno 7 vzorků s postupně klesající strukturní uspořádaností. Vliv strukturní uspořádanosti na dehydroxylaci byl následně vyšetřen simultánní TG-DTA za neizotermních podmínek.

Vlastnosti připravených vzorků byly charakterizovány pomocí infračervené spektroskopie (FT-IR) a elektronové mikroskopie (SEM). Pro analýzu na FT-IR přístroji Nicolet iS10 (Thermo Scientific) ve střední infračervené oblasti byly připraveny KBr tablety. Vzorek byl smíchán s vysušeným KBr v hmotnostním poměru 1:100 a pomocí lisu byly za tlaku

vyrobeny od každého vzorku 3 tabletky o hmotnosti 120 mg, které se dále použily pro měření v analyzátoru.

Pro strukturní analýzu jednotlivých vzorků byl použit elektronový mikroskop značky Jeol JSM-7600F.

Distribuce velikosti částic byla v původním a mletých vzorcích kaolinu stanovena pomocí analyzátoru Helos (sympatec). Ze získaných údajů byl zjištěn měrný povrch.

Struktura mletých vzorků byla studována pomocí rentgenové difrakční analýzy. XRD stanovení bylo provedeno na přístroji X'pert Empyrean, PANanalytical popsané níže v tomto oddílu.

3.3 Studium mechanismu a kinetiky krystalizace Al-Si spinelové fáze z kalcinovaného kaolinu

3.3.1 Infračervená spektroskopie (FT-IR)

Při použití FT-IR metody se na výstupu interferometru zaznamenává celková intenzita prošlého záření, tzv. interferogram. Každý zaznamenaný interferogram obsahuje veškeré spektrální informace, které se převedou Fourierovou transformací na průběh závislosti intenzity záření na frekvenci (vlnové délce), tj. na infračervené spektrum.

Touto metodou se mohou analyzovat vzorky všech tří skupenství. S její pomocí lze určit např.: změny struktury molekul, chemické reakce (izomerizační, polymerační...), fázové přechody, adsorpci molekul na povrch vzorků i vzájemnou interakci molekul.

Existují-li dva kvantové stavy molekuly s energetickou diferencí rovnou energii dopadajícího záření, jsou splněny podmínky pro adsorpci a ve spektru se objeví pás příslušné vibrace. Spektrální pás charakterizují tzv. primární spektroskopické veličiny – absorbance v maximu pásu (A_{\max}), vlnočet maxima (ν_{\max}) a pološířka pásu ($\nu_{1/2}$) [80,81,78].

tab.3.1: Nastavení spektrometru.

Parametr	Nastavení	Pozn.
Spectral range	4000 – 400 cm^{-1}	rozsah měření
Number of scan	128	počet skenů v průběhu měření
Resolution	6	určuje interval vlnočtu, ve kterém lze rozlišit mezi dvěma píky
Apodization	Happ-Genzel	vzorkovací funkce, lehce redukuje rozlišení
Zero filling	1 levels	vloží bod mezi naměřená data
Final format	Absorbance	jednotka osy proměnných
Correction	none	měřená data nejsou korigována

Vzorky pro infračervenou spektroskopii byly připraveny žiháním 2 g kaolinu v muflové peci předem vyhřáté na požadovanou teplotu (400-1000°C) s krokem 25 °C. Po uplynutí požadované doby kalcinace (60 min) byl vzorek vyjmut z pece a umístěn do exsikátoru, kde zchladl na laboratorní teplotu. Pro měření na spektrometru (FT-IR analyzátor Nicollet iS10) byla použita KBr technika. Ze 100 mg směsi kalcinátu a KBr (1:100), jež byla homogenizována roztíráním v achátové třecí misce, byla vylisována tableta. Na analytických vahách bylo odváženo 150 mg směsi vzorku s KBr, která byla použita pro lisování tablety. Po přenesení do formy následovalo lisování pod tlakem 50 kPa. Po 60 s byl tlak na 5 minut

zvýšen na 80 kPa. Stejným způsobem byla ze 100 mg čistého KBr vylisována tableta použitá jako pozadí. Vzorky poté byly analyzovány pomocí infračerveného spektrometru, jehož nastavení je shrnuto v tab.3.1.

3.3.2 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Rastrovací (řádkovací) elektronový mikroskop využívá k zobrazování pohyblivý svazek elektronů. Úzký paprsek elektronů je zaměřen na každé místo vzorku, které prochází po řádcích. Interakcí dopadajících elektronů s materiálem vzorku vznikají různé detekovatelné složky. Podle charakteru povrchu se mění úroveň signálu v detektoru. Z těchto signálů je pak sestavován výsledný obraz [79].

Vzorky byly připraveny žiháním 2 g kaolinu v muflové peci předem vyhřáté na požadovanou teplotu. Po uplynutí požadované doby kalcinace (60 min) byl vzorek vyjmut z pece a umístěn do exsikátoru kde zchladl na laboratorní teplotu. Poté byl podroben analýze na přístroji SEM, Tesla RS 340.

3.3.3 Termická analýza (Simultánní TG-DTA)

Simultánní TG-DTA metodou se během jednoho měření na stejném vzorku sledují dvě nebo více vlastností. Tato analýza využívá současně termogravimetrii (TG) a diferenční termickou analýzu (DTA).

Termogravimetrií se sleduje změna hmotnosti zkoumaného vzorku v závislosti na teplotě nebo čase. TG křivky podávají informace o složení zkoumaného vzorku, jeho tepelné stálosti, o teplotním rozkladu a produktech vznikajících při rozkladu. Na osu x se vynáší čas nebo teplota a na osu y hmotnost. TG křivka ve svém průběhu obsahuje úseky vodorovné s osou x, tzv. prodlevy, a zlomy. Prodlevy jsou úseky, kdy ještě nedošlo k žádné změně hmotnosti vzorku. Zlomy pak naznačují, že se vzorek začíná rozkládat (mění svoji hmotnost).



obr.3.1: Termický analyzátor SDT Q600 (TA Instruments).

Diferenční termickou analýzou se sledují pochody, při kterých dochází ke změnám fyzikálních nebo chemických vlastností analyzovaného vzorku. Tyto změny se projevují uvolňováním nebo spotřebováváním tepelné energie. Při DTA metodě se porovnává teplotní rozdíl mezi zkoumaným vzorkem a srovnávacím (referenční látkou), který těmto změnám nepodléhá. Teplotní rozdíl se zaznamenává graficky jako teplotní resp. časová závislost $\Delta T = f(T)$ nazývaná jako křivka přímého ohřevu, která vykazuje maxima nebo minima. Na základě porovnávání křivek zjištěných při DTA analýze a křivek známých látek

uvedených v literatuře, a také z teplot, které odpovídají vrcholům píků, se může určit přítomnost dané látky, pro níž je tato teplota charakteristická [80,81].

Při studiu průběhu krystalizace Al-Si spinelu ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$) během tepelné úpravy kaolinu byl vzorek podroben analýze na přístroji SDT Q600 (TA Instruments) viz obr.3.1. Navážka vzorku o hmotnosti 10 mg byla rovnoměrně rozvrstvená po dně platinového kelímku a zhutněna sklepnutím. Následně byla po umístění na horizontální držák vzorku zahřívána na teplotu 1200 °C. Takto byla provedena série měření s rychlostí ohřevu od 1 do 40 K min⁻¹. Pec termického analyzátoru byla proplachována proudem argonu o průtoku 100 cm³ min⁻¹. Pro získání přesnějších výsledků se vzala průměrná hodnota ze šesti stanovení. Variační koeficient byl nižší než 1% pro celou sérii měření.

3.3.4 Termická analýza (DSC) a infračervená spektroskopie (FT-IR)

Strukturní změny probíhající během fázové přeměny metakaolinu na kubickou fázi (srov. 2.53), která je v literatuře často uváděna pod názvem Al-Si spinel nebo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, byly studovány pomocí infračervené spektroskopie a diferenční kompenzační kalorimetrie. Vlastnosti spektra byly charakterizovány ve střední infračervené oblasti (4000 – 400 cm⁻¹) jako funkce stupně přeměny získané z DSC analýzy (TG-DTA analyzer Q600, Thermal Instruments).

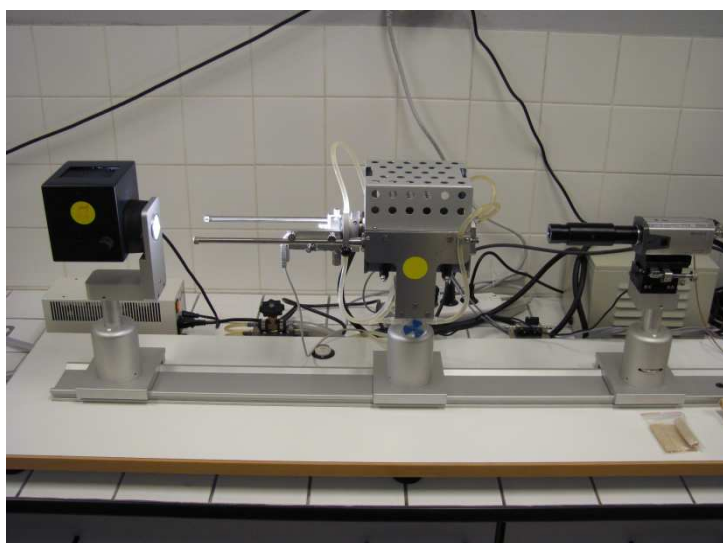
Vzorek kaolinu byl zahříván od teploty 22°C do 1200 °C s použitou rychlostí ohřevu Θ 10 °C·min⁻¹. Na tomto teplotním intervalu byly určeny teploty, při kterých stupeň konverze krystalizace spinelové fáze dosáhl hodnot $\geq 0,1\%$, 25%, 50%, 75% a $\geq 99,9\%$.

Pro analýzu na FT-IR přístroji Nicolet iS10 (Thermo Scientific) byly připraveny KBr tablety. Vzorek byl smíchán s vysušeným KBr v hmotnostním poměru 1:100 a pomocí lisu byly za tlaku vyrobeny tabletky, které se dále použily pro měření v analyzátoru.

3.4 Studium mechanismu a kinetiky slinování kaolinu

3.4.1 Žárová mikroskopie

Pro stanovení tvarových a rozměrových změn a stupně sintrace Sedleckého kaolinu Ia, které nastávají při tepelné úpravě materiálu, byla provedena analýza na žárovém mikroskopu zn. HESSE INSTRUMENTS EM-201 viz obr.3.2. Vzorek byl zahříván rychlostí 10 °C·min⁻¹ na teplotu 1700 °C.



obr.3.2: Žárový mikroskop HESSE INSTRUMENTS EM-201.

3.4.2 Analýza slinování

3.4.2.1 Termická analýza (Termodilatometrie TDA)

Termodilatometrická metoda je založena na sledování rozměrových změn vzorku při jeho zahřívání konstantní rychlostí. Většina pevných látek během zahřívání expanduje, dochází k teplotní roztažnosti, při které nastává změna rozměrů tělesa v důsledku změny jeho teploty. V obecném smyslu se objem tělesa s teplotou zvětšuje. Změna roztažení l v závislosti na teplotě T je dána vztahem:

$$3.1 \quad l_2 = l_1 \left(1 + \int_{T_1}^{T_2} \alpha dT \right)$$

kde l_1 je délka v teplotě T_1 , l_2 je délka v teplotě T_2 a α je koeficient délkové teplotní roztažnosti (K^{-1}). Hodnota α souvisí se strukturou a druhem vazby pevné látky. Obecně nízké hodnoty α přísluší silným vazbám a proto: α pro materiály vázané kovalentní a iontovou vazbou $< \alpha$ pro kovy $< \alpha$ molekulově vázaných látek [82].

Smrštění nebo rozpínání vzorku lze vyjádřit jako relativní změnu délky:

$$3.2 \quad \Delta l = 100 \cdot \frac{l_2 - l_1}{l_1} \quad [\%]$$

Dilatometrie se hojně využívá pro klasifikaci a studium kinetiky slinování kaolinu a kaolinitických jíílů. Poskytuje důležité informace o chování materiálu při výpalu, o složení keramického střepu, vlivu přísad, zhutňování materiálu, reakční kinetice a fázových přeměnách, při kterých dochází k rozměrovým změnám [82,83,84,85].

Termodilatometrická analýza Sedleckého kaolinu byla provedena na přístroji SETSYS – 2400 CS, (Setaram Instrumentation). Toto zařízení, které může pracovat až do teploty 2400 °C, je zobrazeno na obr.3.3. Vzorek o hmotnosti 150 mg byl umístěn do kelímku, stlačen a zahříván na teplotu 1000 °C s rychlostí ohřevu 0.25 °C · min⁻¹.



obr.3.3: Termodilatometr SETSYS – 2400 CS (Setaram Instrumentation).

Pro studium kinetiky a mechanismu slinování zhutněného kaolinového prášku byla využita termodilatometrická analýza (TDA) za neizotermních podmínek. Zhutněný prášek byl zahříván konstantní rychlostí ohřevu od 0,75 do 10 °C·min⁻¹.

150m g vzorku bylo umístěno do korundového kelímku, který byl umístěn do držáku dilatometru značky SETSYS – 2400 CS, (Setaram Instrumentation) a stlačen s maximálním zatížením 150 g odpovídajícím tlaku 4 MPa. Počáteční výška vzorku činila 5 mm. Vzorek byl zahříván pod zatížením 5 g na teplotu 1500 °C v atmosféře argonu.

Změna délky slinutého vzorku může být vyjádřena normalizovaným lineárním smrštěním (ε):

$$3.3 \quad \varepsilon = \frac{100\Delta L}{L_0} [\%]$$

kde ΔL a L_0 je změna délky (lineární smrštění) a počáteční délka vzorku. Pro získání průměrných výsledků byl každý experiment třikrát zopakován.

3.4.3 Analýza slinutého kaolinu

3.4.3.1 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Struktura a složení slinutého kaolinu byla studována pomocí rentgenové difrakční analýzy. XRD analýza slinutého kaolinu byla provedena na přístroji X'pert Empyrean, PANalytical viz obr.3.4.



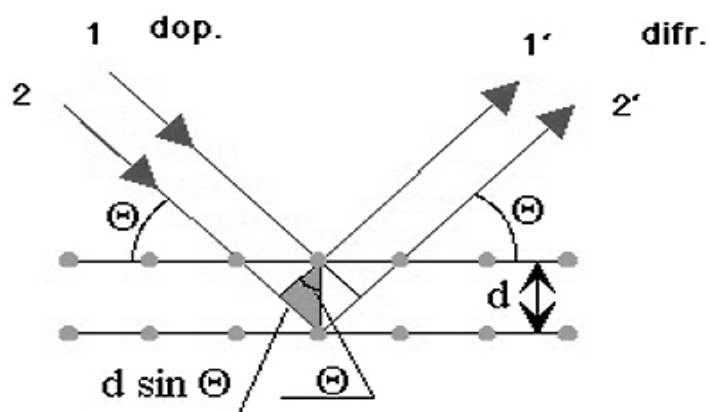
obr.3.4: Rentgenový difraktometr značky X'pert Empyrean, PANalytical.

Tato metoda je využívána pro určování mineralogického resp. fázového složení částic. Braggův popis difrakce vychází z představy, že difraktovaný paprsek vzniká odrazem od určité soustavy rovnoběžných rovin, v nichž jsou atomy v krystalu lokalizovány. Dopadající i difraktovaný paprsek svírají s uvažovanou soustavou rovin stejný úhel Θ ,

odpovídající zákonu odrazu srov. obr.3.5. Dráhový rozdíl paprsků 1' a 2' je roven $2d\sin\Theta$. Podmínka pro vznik difrakčních maxim paprsků 1' a 2' je dána Braggovou rovnicí:

$$3.4 \quad n\lambda = 2d\sin\Theta$$

kde n je celé číslo reprezentující řád difrakce a λ vlnová délka [80,86].



obr.3.5: Difrakce záření na rovinách krystalu [86].

3.4.3.2 Infračervená spektroskopie (FT-IR)

Pro měření spektra na FT-IR přístroji Nicolet iS10 (Thermo Scientific) ve střední IČ oblasti byly připraveny KBr tablety. Vzorek slinutého kaolinu byl smíchán s vysušeným KBr v hmotnostním poměru 1:100 a pomocí lisu byly za tlaku vyrobeny tabletky.

3.4.3.3 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Vzorky slinuté s použitou modelovou rychlostí ohřevu Θ 1, 4 a 7 °C · min byly podrobeny analýze na elektronovém mikroskopu Jeol JSM-7600F. Povrch vzorku kaolinu byl upraven leštěním a nanesením vrstvičkou zlata.

4 VÝSLEDKY A DISKUSE

Tato část disertační práce je formálně členěna na několik základních oddílů, které se zabývají chováním aluminosilikátových surovin, resp. kaolinu při jeho tepelném zpracování. Tato kapitola se snaží objasnit mechanismus a kinetiku heterogenních procesů, probíhajících při termickém rozkladu materiálu. Nejdříve se zaměřuje na kinetiku dehydroxylace kaolinitu, dále na krystalizaci spinelové fáze a závěrečná část je věnována sintraci materiálu.

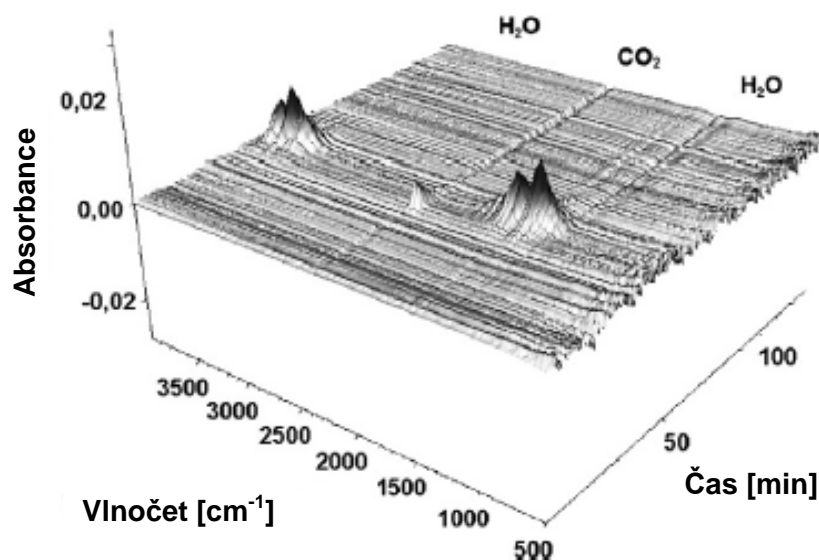
Za účelem tohoto studia byly použity experimentální techniky a analytické metody jako termická analýza (simultánní TG-DTA, EGA, TDA), infračervená spektroskopie (FT-IR), elektronová mikroskopie (SEM) a další postupy popsané v experimentální části (oddíl 3).

4.1 Studium dehydroxylace kaolinitu

4.1.1 Termická analýza (efluenční plynová analýza EGA)

Pro studium dehydroxylace kaolinitu byla použita termická analýza s detekcí uvolněných plynů (Effluent Gas Analysis). EGA analýza kaolinu byla provedena za neizotermních podmínek a výsledky byly porovnány pomocí simultánní termogravimetrie. Cílem této analýzy je vyšetření dvou různých procesů, které nastávají během tepelného rozkladu kaolinu a vzájemně se překrývají. EGA analýza umožňuje od sebe odlišit dehydroxylaci a vyhořívání organických zbytků, které si vzájemně konkurují.

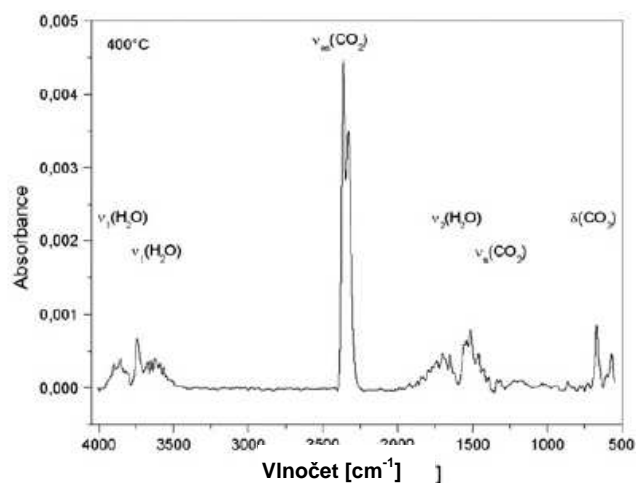
Na obr.4.1 jsou zobrazeny výsledky EGA analýzy při použité rychlosti ohřevu $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Tvorba vodní páry zpomaluje vyhořívání organických sloučenin v kaolinu a teplotní interval tohoto procesu se zvětšuje. Vliv vyhořívání organických látek na průběh dehydroxylace kaolinu je nepatrný. Je to díky malému množství organických sloučenin, které jsou přítomné v surovině.



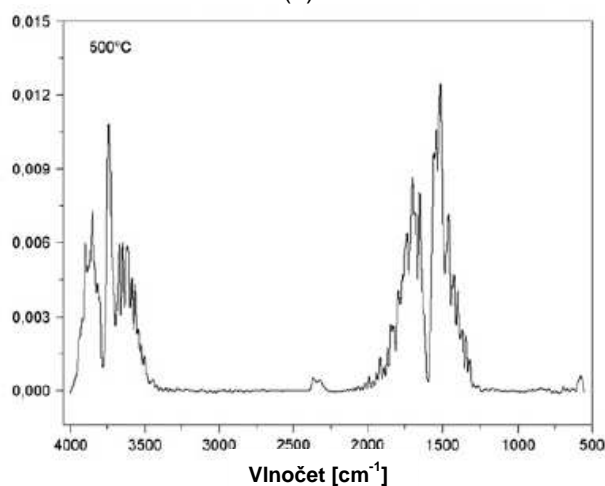
obr.4.1: EGA kaolinu při použité rychlosti ohřevu $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Během zahřívání vzorku byly detekovány uvolněné plyny CO_2 a vodní pára. Teplotní intervaly obou procesů se překrývají, jejich maximální rychlost však byla dosažena při různých teplotách. Vyhořívání organických zbytků nastává od teploty $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ a nejvyšší koncentrace CO_2 byla zachycena při teplotě $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dehydroxylace kaolinitu nastává přibližně při téže teplotě a vývoj těkavé složky pokračuje v rozmezí dalších $270\text{ }^{\circ}\text{C}$. Maximální koncentrace vodní páry (resp. maximální rychlost procesu) byla dosažena

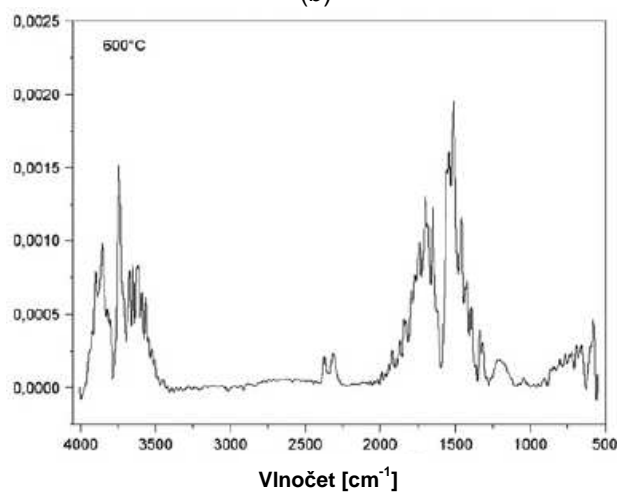
při teplotě 500 °C. Vodní pára, která se vyvíjí při dehydroxylaci kaolinitu zpomaluje vyhořívání organických sloučenin ze vzorku a konec této reakce se posouvá k vyšším teplotám. Pásy CO₂ se v infračerveném spektru objevují do teploty 600 °C. Při této teplotě je již dehydroxylace téměř u konce (srov.obr.4.2).



(a)



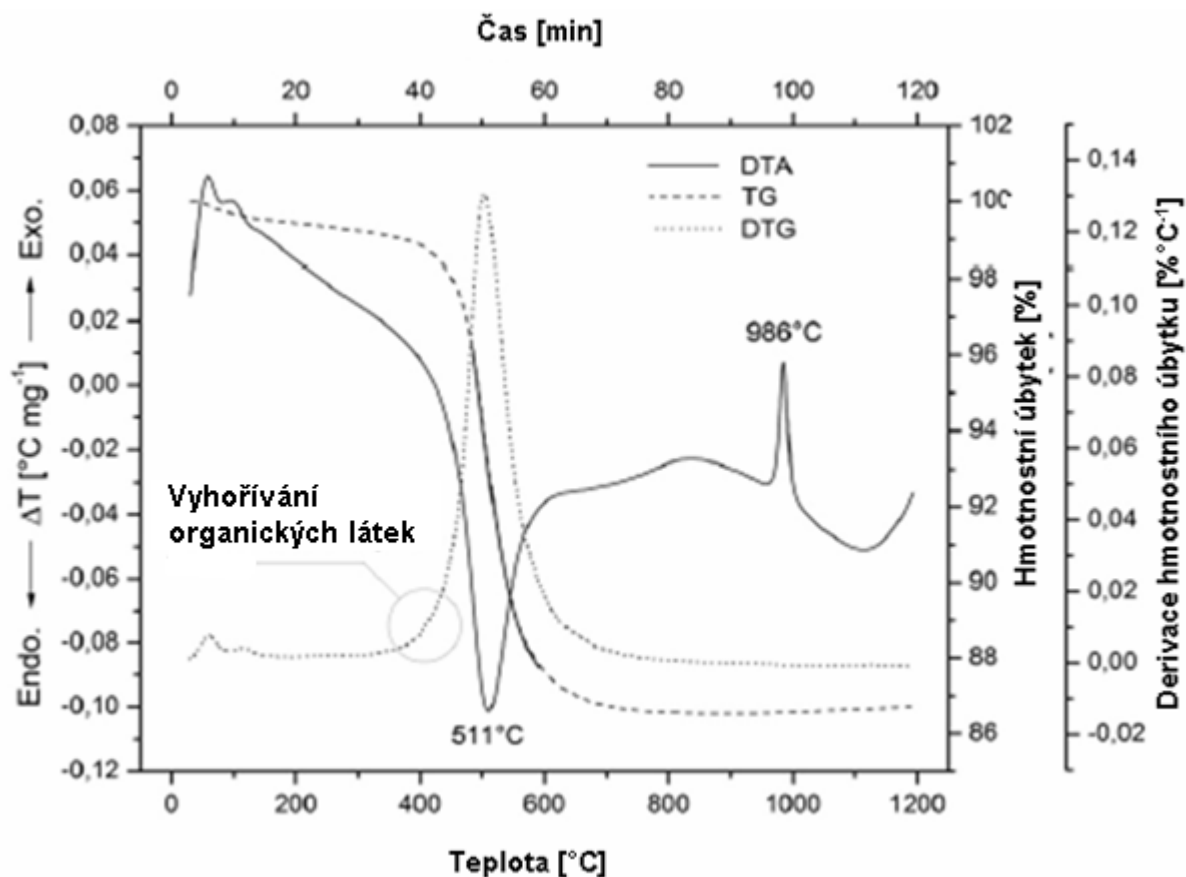
(b)



(c)

obr.4.2: Upravené infračervené spektrum plynné fáze tvořené během EGA analýzy kaolinitu při teplotách a) 400 °C b) 500 °C c) 600 °C

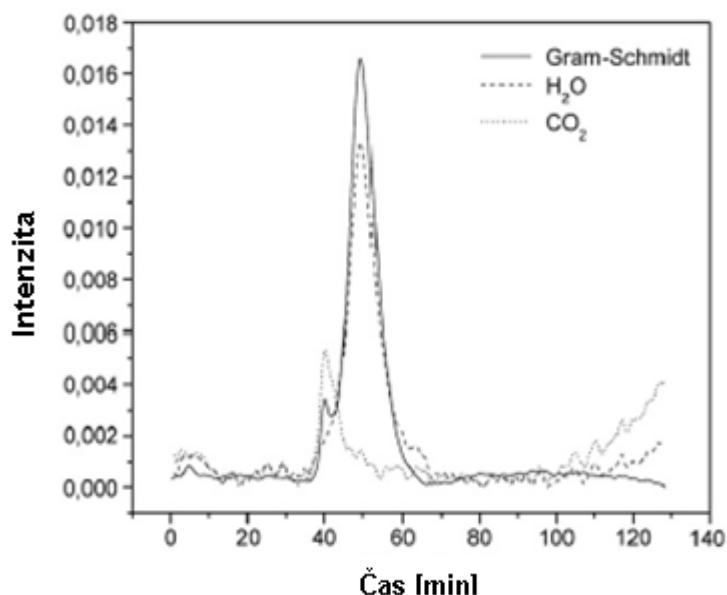
Výsledky TG-DTA analýzy (obr.4.3) ukazují, že vyhořívání organických zbytků lze pozorovat i na derivační křivce (DTG). Na DTA křivce je však tento efekt překrytý výrazným endotermním píkem s t_{\max} 511 °C, který přísluší dehydroxylaci kaolinitu. Hmotnostní úbytek během tohoto procesu činí 12,69 hm.%. Druhý ostrý exotermický pík s t_{\max} 986 °C přísluší krystalizaci kubické fáze tzv. defektního spinelu (srov.rov.2.53), které se podrobněji věnuje kap.4.2. Během celého procesu zahřívání kaolínu na teplotu 1200 °C došlo k úbytku hmotnosti ve vzorku o 13,30 hm.%.



obr.4.3: Výsledky TG-DTA analýzy. Část TG křivky sestavená z vypočtených kinetických parametrů je zakreslena plnou čarou.

Ačkoli vyhořívání organických zbytků lze dobře pozorovat na DTG křivce, efluenční plynová analýza (EGA) dokáže velmi snadno rozlišit jednotlivé procesy odehrávající se v materiálu pomocí časové závislosti absorbance pro některé spektrální pásy sledovaných sloučenin. Na obr.4.4 je znázorněna Gran-Schmidtova rekonstrukce, která vyjadřuje úhrnnou adsorpci infračerveného záření plynnými látkami, které se ze vzorku během termické analýzy uvolňují. Tento obrázek dále ukazuje intenzitu symetrické $\nu_2(A_1)$ a asymetrické $\nu_{as}(\Sigma u^+)$ valenční vibrace vodní páry a CO_2 . Tato křivka je v mnoha ohledech podobná DTG křivce. Je to z toho důvodu, že všechny plynné produkty mohou být v tomto případě analyzovány pomocí infračervené spektroskopie.

Velkou výhodou EGA analýzy je možnost sledování uvolněného CO_2 odděleně od vodní páry a to i během dehydroxylace kaolinitu. To otevírá širokou oblast pro další výzkum, protože některé závady při výrobě v keramické technologii vychází z překrývání procesů dehydroxylace a vyhořívání organických zbytků. Příkladem může být tvorba černého jádra a nežádoucí zbarvení keramického střepeu z důvodu nastalých změn v průběhu redoxního procesu [87].

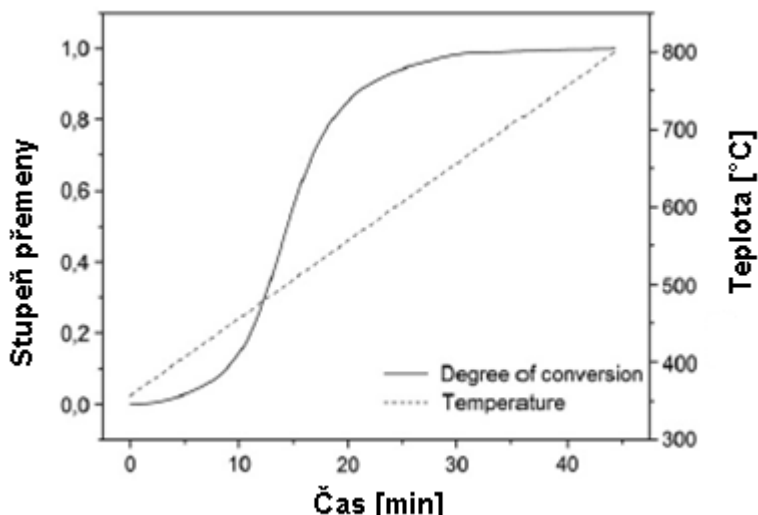


obr.4.4: Gram-Schmidtova rekonstrukce a časová závislost intenzity pásů vodní páry a CO₂.

Pro další zkoumání dehydroxylace kaolinitu byla využita časová závislost symetrické valenční vibrace $\nu_2(A_1)$. Integrace píku umožňuje vyjádřit stupeň konverze jako:

$$4.1 \quad \alpha = \frac{I_t}{I_\infty}$$

kde I_t a I_∞ jsou integrované intenzity konstantního a konečného času reakce. Na obr.4.5 pak můžeme vidět vypočtenou časovou závislost stupně konverze α . Mechanismus a kinetické parametry tohoto procesu byly stanoveny pomocí rov. 2.21.



obr.4.5: Vývoj časové a teplotní závislosti stupně přeměny během experimentu.

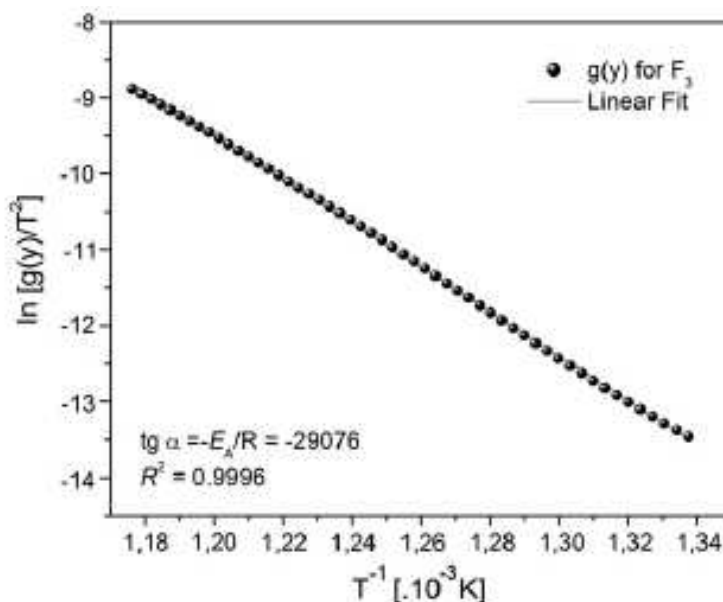
Nejpravděpodobnější mechanismus dehydroxylace byl vyhodnocen pomocí matematických modelů (matematické vyjádření funkce $g(\alpha)$) srov.tab.2.2. Pro správně zvolený matematický model je výsledkem grafické závislosti $\ln[g(\alpha)/T^2]$ na reciproké teplotě (T^{-1}) přímka. Celková aktivační energie byla vypočtena ze směrnice přímky ($-E_a/R$).

Hodnoty regresního koeficientu (R^2) byly vypočteny pro stupeň konverze v intervalu od 0,25 do 0,9. využitím kinetických rovnic pro více jak 30 různých mechanismů. V tab.4.1 je uvedený pravděpodobný mechanismus (zvýrazněný kurzívou) dehydroxylace kaolinitu a několik častých kinetických funkcí, které uvádí literatura.

tab.4.1: Určení mechanismu dehydroxylace na základě stanovení regresního koeficientu pro stupeň konverze na intervalu $0,25 \leq \alpha \leq 0,90$.

Název funkce	Symbol $g(\alpha)$	Předpokládaný řídicí děj	Vyjádření funkce $g(\alpha)$	R^2 pro termickou analýzu	
				EGA	TGA
Jedna třetina řádu	$F_{1/3}$	Chemická reakce	$1-(1-\alpha)^{2/3}$	0,893	0,876
Druhý řád	F_2		$(1-\alpha)^{-1} - 1$	0,993	0,989
Třetí řád	F_3		$(1-\alpha)^{-2} - 1$	1,000	0,999
Avrami-Erofeevova rov., $n=1$	A_1, F_1	Náhodná nukleace a následný růst nukleí	$-\ln(1-\alpha)$	0,956	0,946
Avrami-Erofeevova rov., $n=2$	A_2		$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	0,939	0,925
Avrami-Erofeevova rov., $n=3$	A_3		$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	0,912	0,891
Parabolické pravidlo	D_1	Jednorozměrná difúze	α^2	0,877	0,861
Valensiho rovnice	D_2	Dvourozměrná difúze	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	0,908	0,895
Janderova rovnice	D_3	Třírozměrná difúze	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	0,940	0,929
Ginstling-Brounsteinova rovnice	D_4	Čtyřrozměrná difúze	$1-(2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$	0,921	0,908
Pravidlo mechaniky-smršťující se disk	R_1, F_0, P_1	Reakce na fázovém rozhraní	α	0,844	0,823
Smršťující se válec (cylindrická symetrie)	$R_2, F_{1/2}$		$1-(1-\alpha)^{1/2}$	0,912	0,897
Smršťující se koule (sférická symetrie)	$R_3, F_{2/3}$		$1-(1-\alpha)^{1/3}$	0,929	0,916

Z tab.4.1 je patrné, že dehydroxylace kaolinitu je řízená rychlostí reakce třetího řádu (F_3) srov. též obr.4.6. Hodnota aktivační energie a frekvenčního faktoru činí $242 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a $2.21 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$.



obr.4.6: Grafické určení kinetických parametrů a mechanismu reakce.

Reakční mechanismus a příslušné kinetické parametry (E_A a A) dehydroxylace kaolinitu zjištěné metodou EGA byly ověřeny pomocí termogravimetrických údajů (srov.obr.4.3) získaných z termického analyzátoru, který byl napojený na infračervený spektrometr. Obě termické metody potvrzují, že dehydroxylační proces je řízený chemickou reakcí třetího řádu

(srov.tab.4.1). Hodnota aktivační energie a předexponenciálního faktoru byly stanoveny na $239 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a $8.55 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. Naměřená hodnota aktivační energie se nachází v intervalu, který nejčastěji publikuje literatura a to od 140 do $250 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [74,88,89,90].

4.1.2 Vliv uspořádanosti struktury na kinetiku dehydroxylace

V průmyslu se mletí jílové suroviny provádí za účelem homogenizace materiálu. Při takové úpravě dochází k mechanickým i chemickým změnám ve vzorku, které se zřetelně mění, když je mletí doprovázené třecími silami na vibračním, oscilačním nebo planetovém, kulovém mlýnu.

Obecně se předpokládá, že krátká doba mletí vede ke zmenšení částic kaolinitu a nárůstu měrného povrchu. Mechanickou [66,67] a ultrazvukovou [68] úpravou uspořádaného kaolinitu dochází k nárůstu strukturní neuspořádanosti, delaminace kaolinitické struktury a ke zmenšení velikosti částic.

4.1.2.1 Stanovení uspořádanosti struktury

XRD analýza byla využita pro stanovení uspořádanosti kaolinitické struktury s použitím Hinckleyho indexu (HI), Aparicio-Galán-Ferrell indexu (AGFI) a indexu poměru hmotnostní intenzity (WIRI).

Hinckleyho index (HI) lze vyjádřit následující formulí [91]:

$$4.2 \quad HI = \frac{A + B}{I_A}$$

kde jednotlivé členy zastupují hodnoty určené z XRD analýzy podle obr.4.7.

The Aparicio-Galán-Ferrell index (AGFI) lze zapsat vztahem [92]:

$$4.3 \quad AGFI = \frac{I_A + I_B}{2 I_C}$$

a index poměru hmotnostní intenzity (WIRI) lze vyjádřit rovnicí [6]:

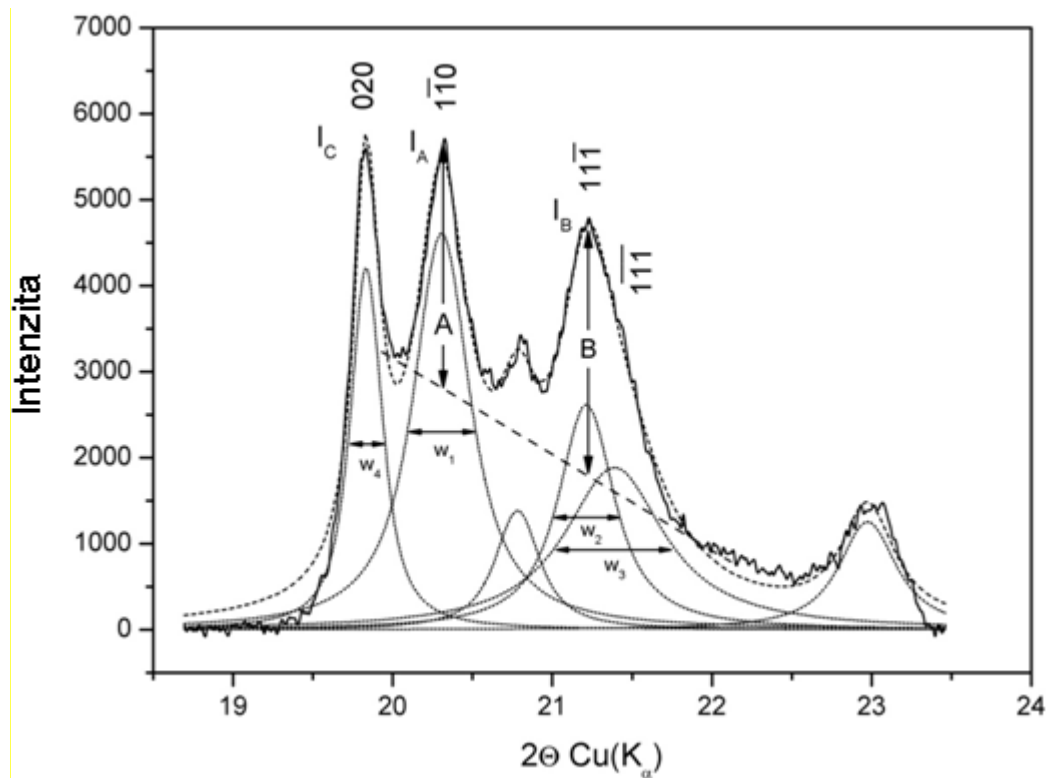
$$4.4 \quad WIRI = 1 - \exp \left[\frac{-w_1^{-1} I(1\bar{1}0) + w_2^{-1} I(11\bar{1}) + w_3^{-1} I(1\bar{1}\bar{1})}{w_4^{-1} I(020)} \right]$$

kde w je šířka v polovině difrakce podle obr.4.7. Hodnoty WIRI indexu se nachází v oblasti od 0 do 1, zatímco maximální hodnoty Hinckleyho indexu (HI) a Aparicio-Galán-Ferrell indexu (AGFI) jsou větší než 1.

Vzájemný přepoččet mezi WIRI a HI indexem je možné provést podle následující rovnice

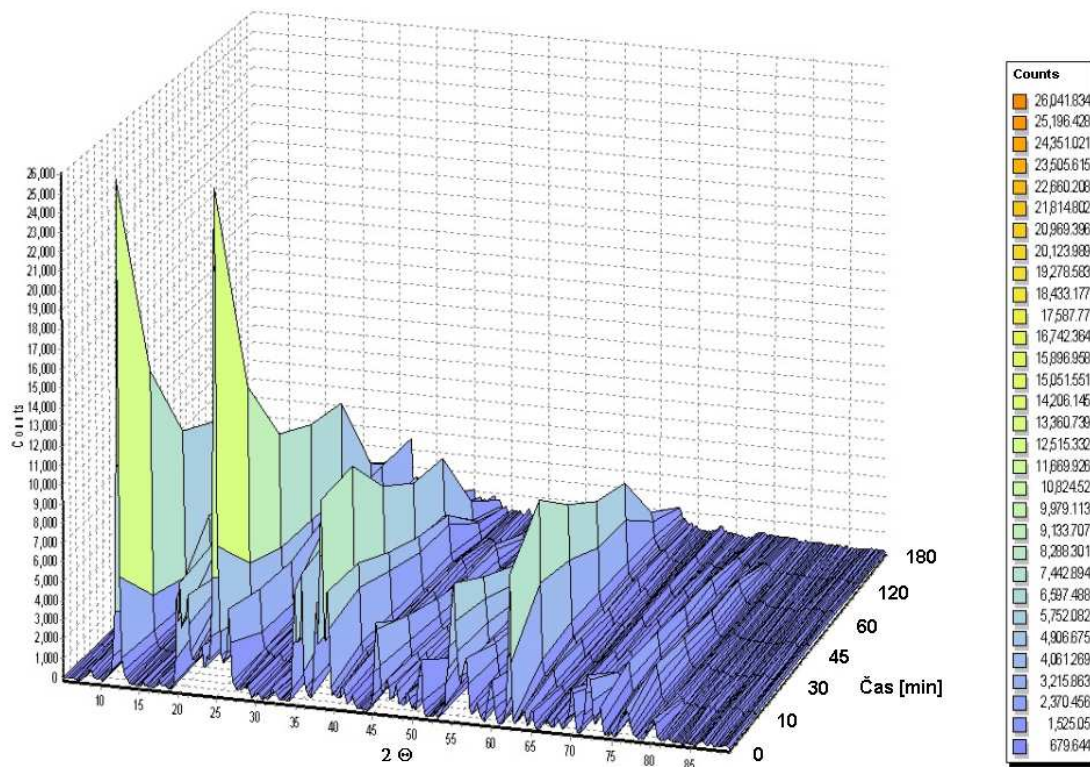
$$4.5 \quad HI = 0,1 + 1,44 WIRI$$

Strukturní uspořádanost kaolinitu má velmi významný vliv na procesy, nastávajících při tepelné úpravě kaolinu.



obr.4.7: Ilustrace stanovení hodnot pro výpočet HI, AGFI a WIRI indexů z XRD analýzy.

Vliv mechanického zpracování (mletí) kaolinu na průběh dehydroxylace je odvozený především od změn ve stupni uspořádanosti struktury, který se probíhající delaminací snižuje. Toto chování lze dobře pozorovat na změnách intenzit pásů v difraktogramu vzorku kaolinu s časem mletí (obr.4.8), na kterém je rostoucí amorfnní charakter vzorku dobře patrný.



obr.4.8: Změna difraktogramu kaolinu s časem mletí.

Intenzity difrakčních pásů (02,11) nacházejících se v intervalu 2θ v oblasti od 18.5° do 23.5° byly použity pro výpočet HI, WIRI a AGFI indexu podle rovnice 4.2 až Vzájemný přepočítání mezi WIRI a HI indexem je možné provést podle následující rovnice

4.5.

Výsledky stanovení strukturní uspořádanosti sedleckého kaolinu jsou shrnuty v tab.4.2. Z uvedených dat je patrné, že hodnoty všech indexů s rostoucí dobou mletí vzorku klesají. Zatímco hodnoty indexů pro vzorek, který nebyl mletý vykazují střední uspořádanost kaolinitické struktury, hodnoty u vzorku mletého po dobu 180 min naznačují, že kaolinitická struktura je zcela neuspořádaná.

tab.4.2: Strukturní uspořádanost kaolinitu stanovená pro vzorky mleté různě dlouhou dobu.

Time [min]	0	10	30	45	60	120	180
Index	HI	1,031	0,325	0,156	0,129	0,114	0,103
	AGFI	0,911	0,623	0,484	0,458	0,452	0,418
	WIRI	0,647	0,156	0,039	0,020	0,009	0,002

4.1.2.2 Kinetika dehydroxylačního procesu

Výsledky simultánní TG-DTA analýzy neupraveného kaolinu a pomletých vzorků, které vykazují méně uspořádanou strukturu, jsou uvedeny na obr.4.9 a) a b).

S rostoucím časem mletí (t) dochází k poklesu teploty píku (T_p) podle exponenciální závislosti:

$$4.6 \quad T_p = 26,8 \cdot \exp\left[-\frac{t}{56,7}\right] + 475,4$$

kde teplota píku T_p zcela neuspořádané kaolinitické struktury činí $475,4 \text{ }^\circ\text{C}$. Úbytek hmotnosti klesá s časem mletí lineárně (obr.4.10):

$$4.7 \quad TG = -0,037 t + 13,372$$

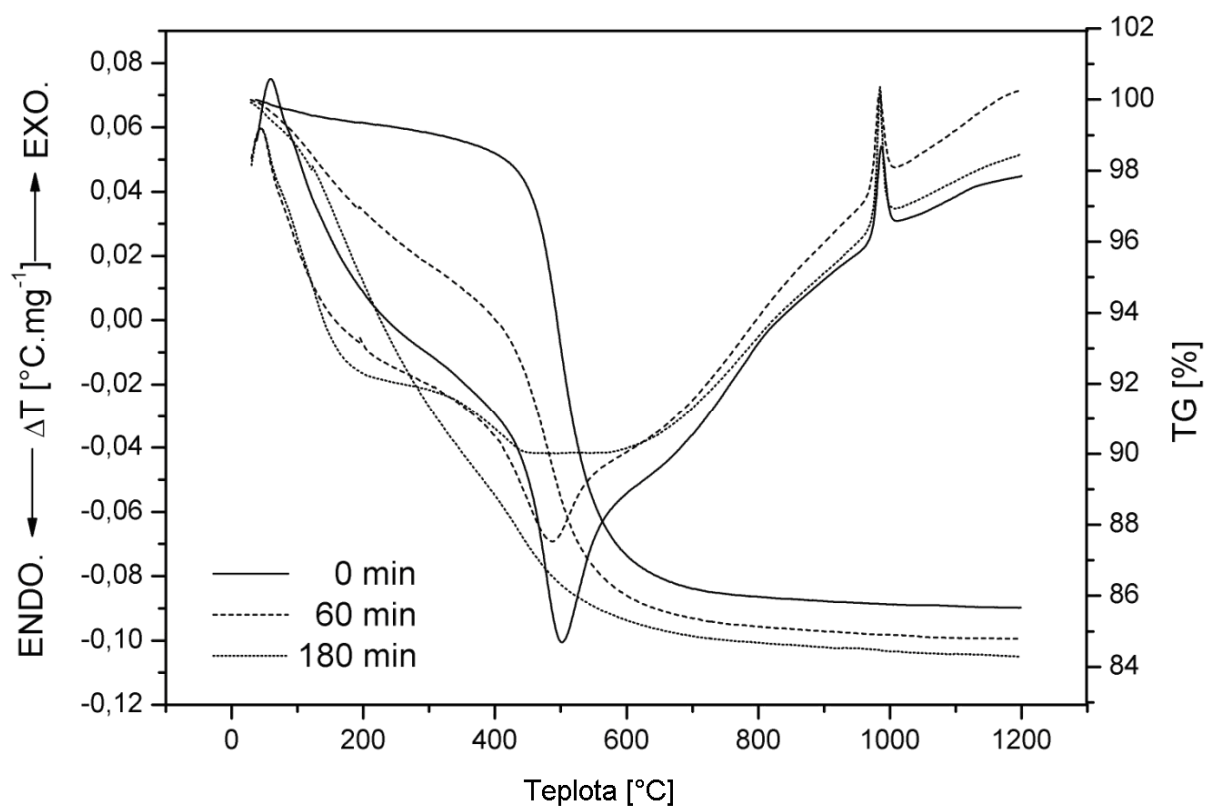
Termokinetický rozbor provedený na takto upravených vzorcích ukazuje, že aktivační energie dehydroxylace (získaná z termické analýzy, popsáno v oddílu 4.2.3) klesá exponenciálně s časem mletí (obr.4.11). To lze vystihnout vztahem:

$$4.8 \quad E_A = 127 \cdot \exp\left[-\frac{t}{60,3}\right] + 76,6$$

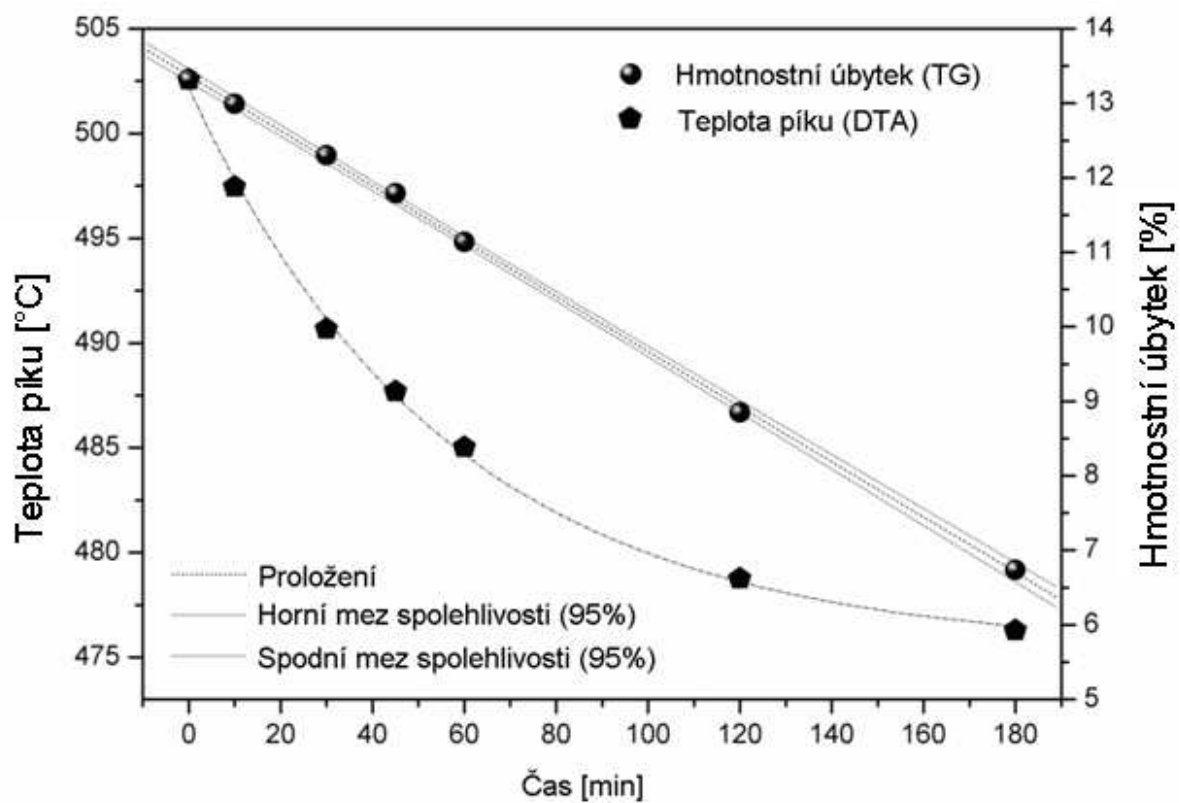
Z proložení lze odečíst parametr y_0 , který odpovídá aktivační energii zcela amorfního vzorku $76,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, tj. 2/5 původní hodnoty. HI, WIRI a AGFI index rovněž klesají exponenciálně s časem mletí. Závislost strukturního uspořádání vyjádřená pomocí WIRI indexu a zdánlivou aktivační energii lze odvodit ze vztahu:

$$4.9 \quad E_A = 19,77 \cdot \ln(WIRI) + 216,17$$

Z rov.4.9 byla stanovena E_A zcela uspořádané kaolinitické struktury. Její hodnota činí $216,17 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

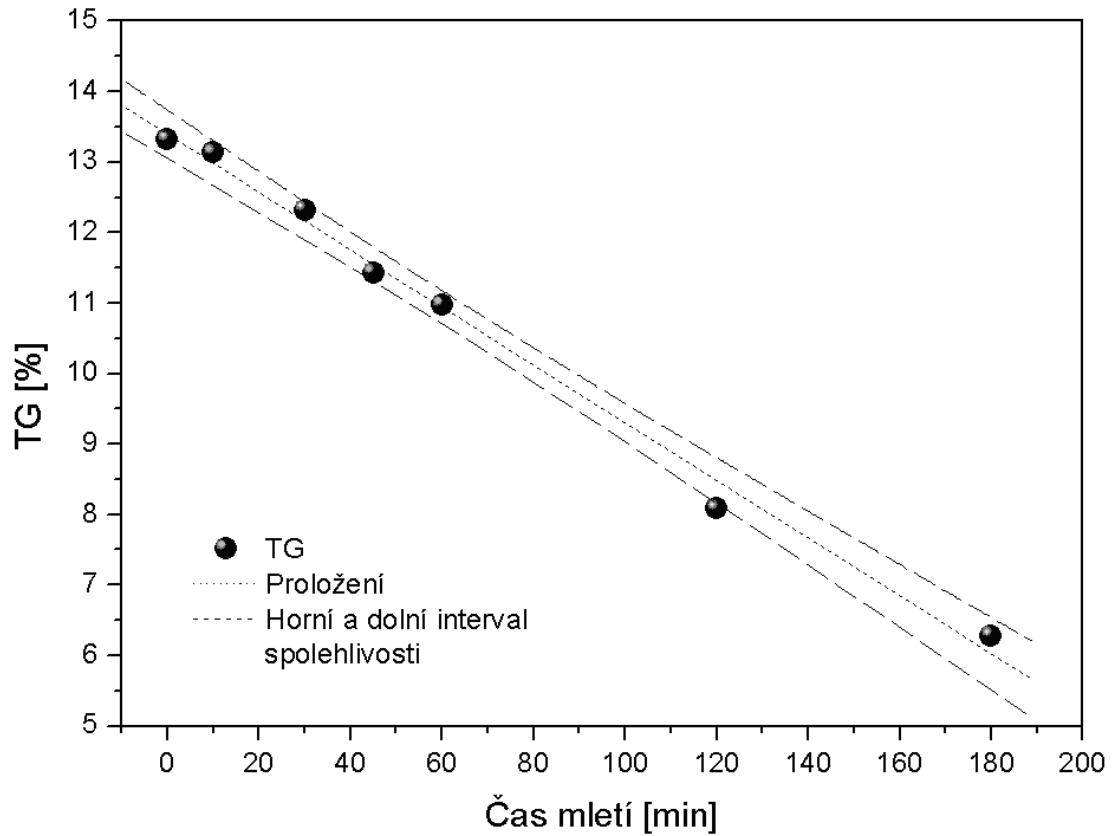


(a)

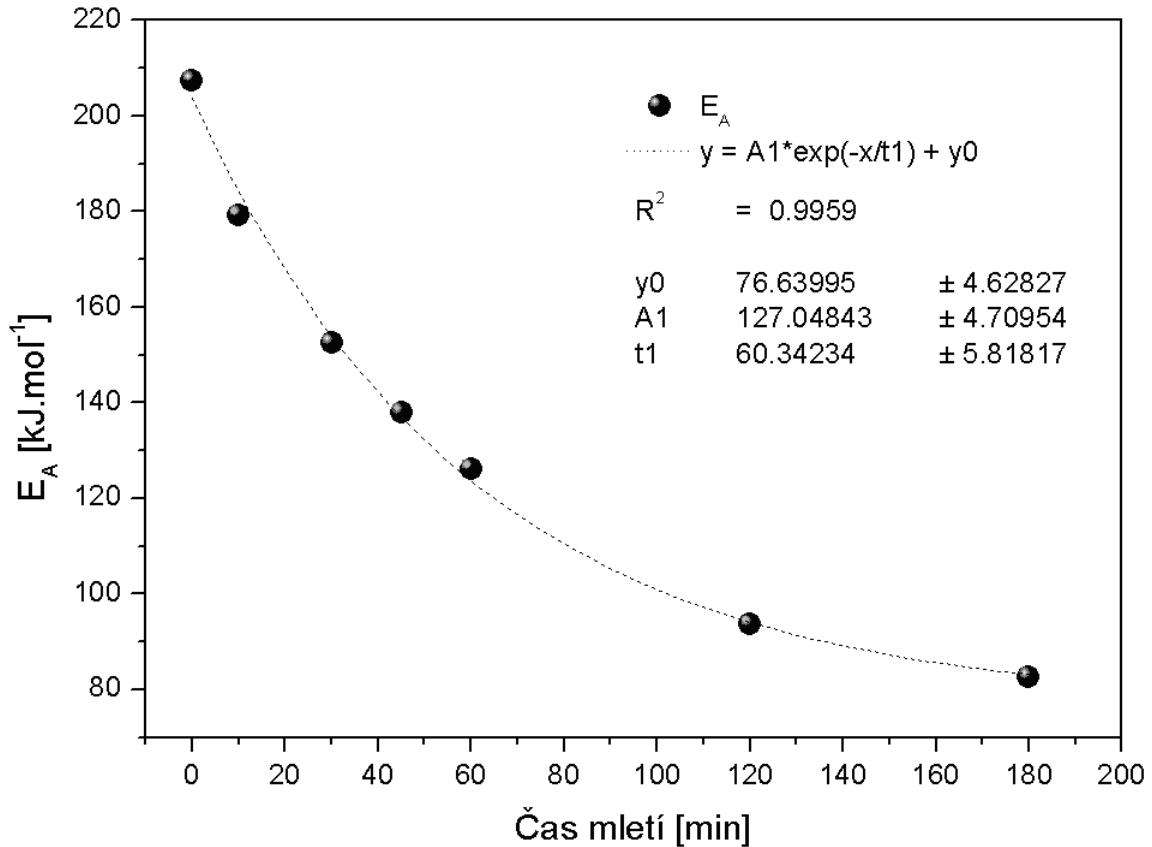


(b)

obr.4.9: (a) Simultánní TG-DTA neupraveného kaolinu a vzorků mletých 60 min a 180 min.
 (b) Pokles hmotnosti vzorků během dehydroxylace neupraveného kaolinu a mletých vzorků.



obr.4.10: Vliv mechanické úpravy mletím na hmotnostní úbytek kaolinu dehydroxylací.



obr.4.11: Změna aktivační energie dehydroxylace s časem mletí.

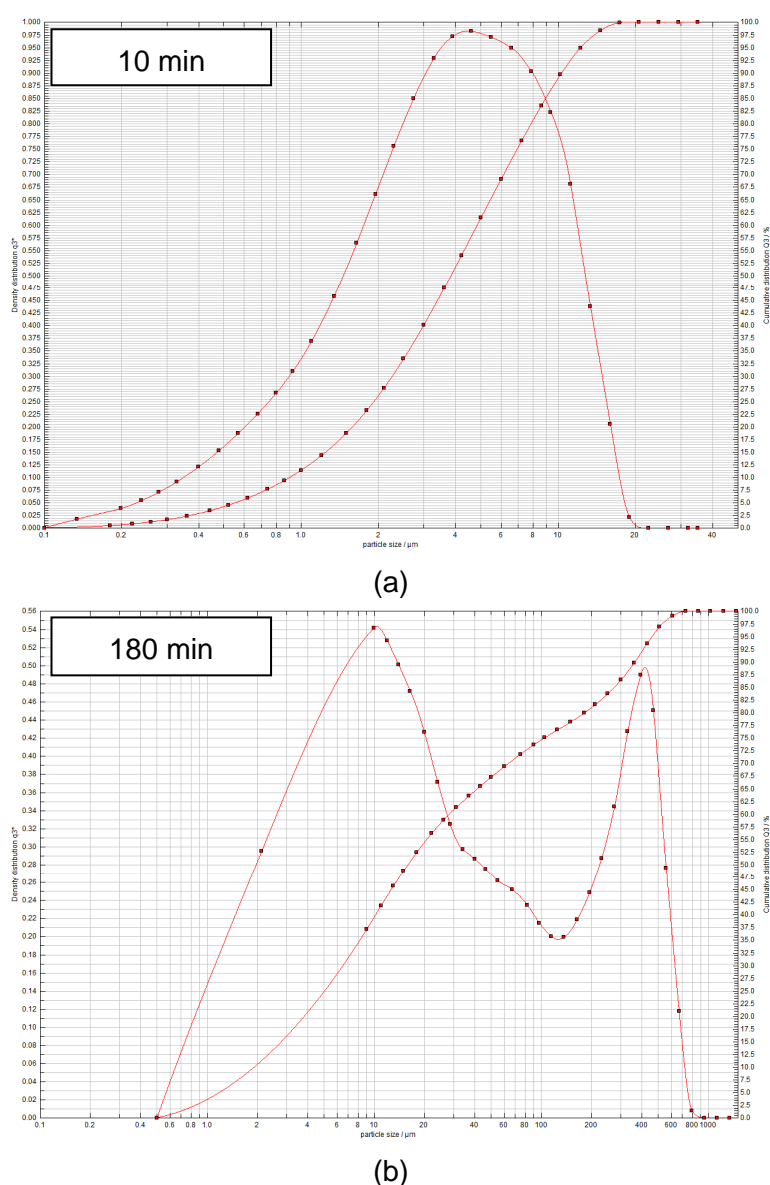
4.1.2.3 Analýza vlastností vzorků

Výsledky analýzy velikosti částic a měrného povrchu vzorků podrobených různé době mletí jsou uvedeny v tab.4.3.

tab.4.3: Analýza velikosti částic Sedleckého kaolinu la mletého různě dlouhou dobu.

čas [min]	0	10	30	45	60	120	180
d_{50} [μm]	4,29	2,52	2,77	3,04	4,52	6,63	7,51
d_{99} [μm]	22,3	32,9	33,6	33,8	166,5	163,6	166,7
SS	10254	14872	14793	14080	9222	7549	6996

Hodnoty v tab.4.3 udávají měnící se velikost mediánu velikosti částic s časem mletí. Z těchto údajů je patrné, že medián částic s časem mletí nejdříve klesá a po 60 min mletí se opět zvětšuje. Tvorba jemných částic s vysokým měrným povrchem vede k aglomeraci, při delší době mletí dochází k tvorbě větších agregátů. Z rentgenové analýzy (obr.4.8) je zřejmé, že mletí vzorku vede k tvorbě amorfni fáze. Maximum druhého píku na distribuční křivce přísluší tvorbě amorfni fáze lišící se svou pevností od původního, nemletého vzorku srov.obr.4.12.



obr.4.12: Distribuční křivka velikosti částic původního kaolinu (a) a kaolinu mletého 180 min (b).

4.1.2.4 Infračervená spektroskopie (FT-IR)

Na obr.4.13 je uvedeno infračervené spectrum vzorků Sedleckého kaolinu podrobených různě době mletí. Pro vyhodnocení IČ spekter byly použity údaje z literatury [93-96].

Postupná amorfizace suroviny vede k postupnému poklesu intenzity pásů stretchingu (3697 , 3671 , 3654 a 3620 cm^{-1}) a deformačnímu módu (934 a 913 cm^{-1}) OH skupin v gibbsitové vrstvě. Zatímco intenzita širokého pásu na vlnové délce 3430 cm^{-1} příslušící vodě v amorfní fázi roste, mletí způsobující delaminaci kaolinitické struktury je spojené s vymizením Si-O_{ap} pásu na vlnové délce $1115,5$ cm^{-1} , kde O_{ap} je tzv. apikální kyslík. Tento propojuje dioktaedrickou resp. gibbsitovou vrstvu "O" s tetraedry křemíku "T" do dvojité vrstvy tzv. T-O komplexu. Postupné vymizení intenzity asymetrického a symetrického stretchingu pásu siloxanového můstku $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ a tvorba výrazného píku na vlnočtu 1041 cm^{-1} signalizují, že proces mletí způsobuje podobné změny ve struktuře kaolinitu, jako při tepelné úpravě vzorku. Rovněž dochází k poklesu intenzity Si-O deformačního pásu.

Je zřejmé, že existuje vzájemná závislost mezi časem mletí, HI, WIRI a AGFI indexy, relativní intenzitou pásů a aktivační energií. Tato vzájemná závislost je dobře patrná na nejintenzivnějším pásu infračerveného spectra. Z pozice pásu IČ spectra kaolinitu, resp. ze vztahu relativní intenzity $\nu_{\delta}(\text{OH})$ pásu a času mletí, lze vyhodnotit strukturní uspořádanost a aktivační energii:

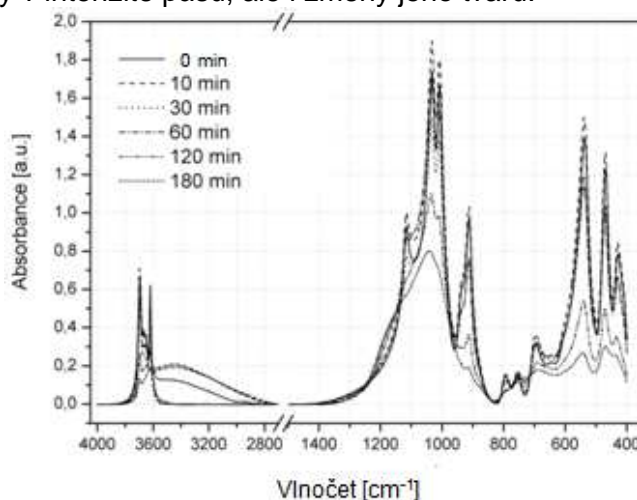
$$4.10 \quad I_{\delta(\text{OH})}^{\text{rel}} = 1.8 \cdot 10^{-3} t + 0.561 \quad R^2 = 0.998$$

Tento zákon umožňuje stanovit relativní intenzitu zcela neuspořádané kaolinitické struktury. Vztah mezi relativní intenzitou a aktivační energií lze vyjádřit následujícími rovnicemi:

$$4.11 \quad E_A = 0.89 \exp\left(\frac{I_{\delta(\text{OH})}^{\text{rel}}}{0.114}\right) + 76.6 \quad [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad R^2 = 0.999$$

$$4.12 \quad I_{\delta(\text{OH})}^{\text{rel}} = -8.42 \cdot 10^{-3} \exp\left[-\frac{\ln(WIRI)}{1.86}\right] + 0.561 \quad R^2 = 0.994$$

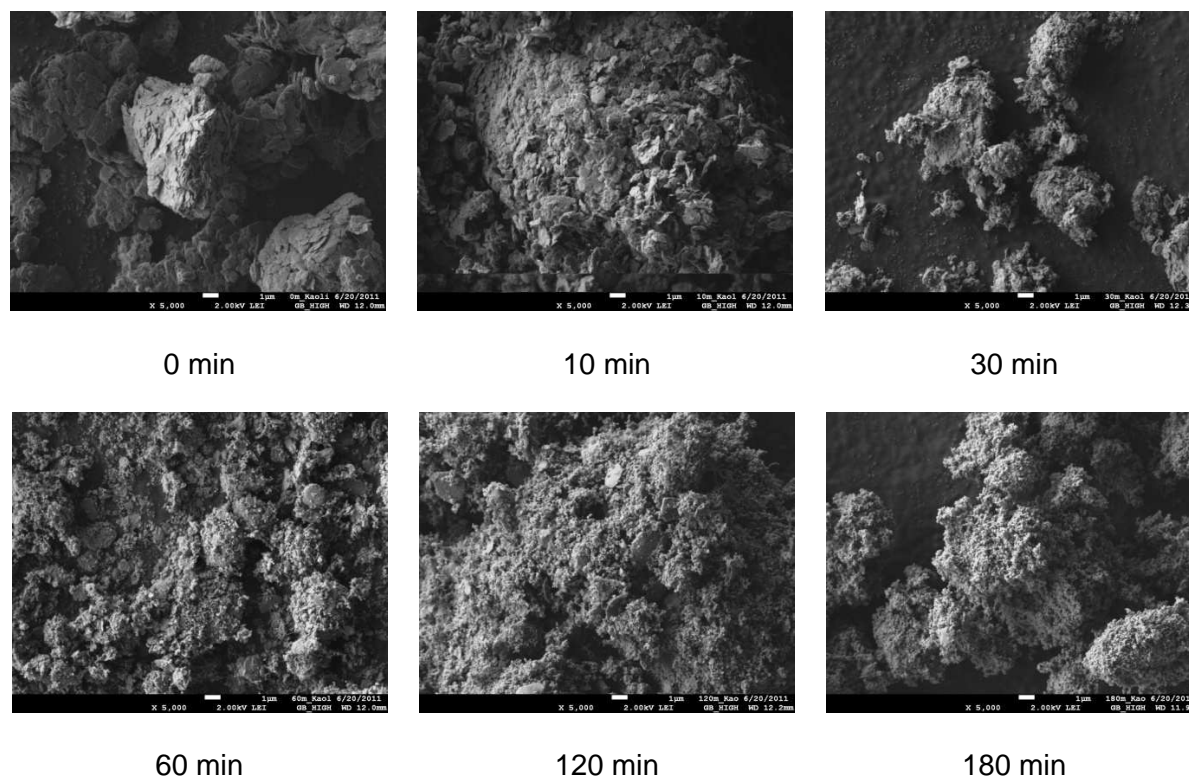
Podobná zákonitost jako pro relativní intenzitu $\nu_{\delta}(\text{OH})$ pásu může být odvozena i pro další pásy vyskytující se v IČ spektru (obr.4.13). Si-O-Si asymetrický a symetrický stretching vykazují nejen změny v intenzitě pásu, ale i změny jeho tvaru.



obr.4.13: Infračervené spektrum původního kaolinu a vzorků vystavených různě době mletí.

4.1.2.5 Skenovací elektronová mikroskopie

Na obr.4.14 lze pozorovat změny v morfologii vzorků Sedleckého kaolinu Ia, mletých různě dlouhou dobu.



obr.4.14: Povrchová morfologie kaolinitické struktury.

Původní, neupravený kaolin se skládá z agregátů minerálů kaolinitu, uložených do vrstev. Velikost těchto agregátů s rostoucí dobou mletí klesá a dochází k tvorbě amorfni fáze. U vzorků, které byly mleté delší dobu, než 30 min, se z jemné, amorfni fáze začínají tvořit velké agregáty a medián velikosti částic se opět začíná zvětšovat srov.tab.4.3. Destičky kaolinitu lze pozorovat i u vzorků po 120 min mletí, ale po 180 min mletí, se již tyto destičky nevyskytují.

4.2 Studium mechanismu a kinetiky krystalizace Al-Si spinelové fáze z kalcinovaného kaolinu

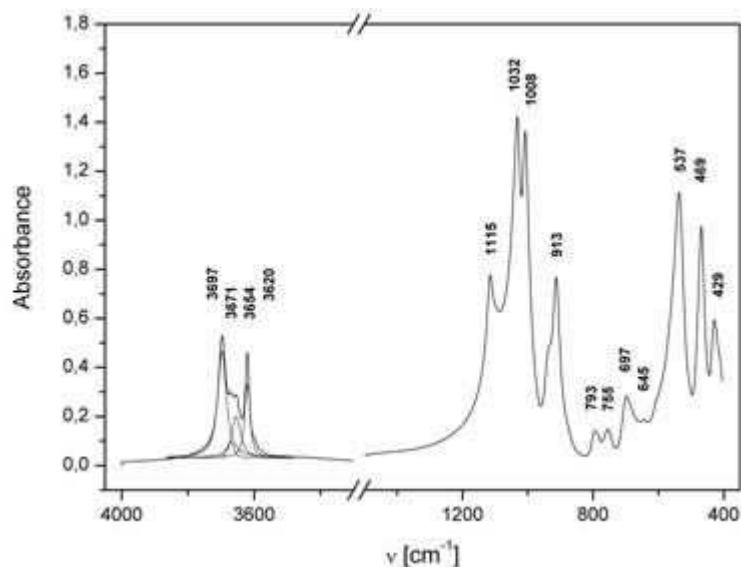
V této kapitole je věnována pozornost vyšetření průběhu krystalizace Al-Si spinelové fáze (srov. rov.2.53) při tepelné úpravě kaolinu pomocí infračervené spektroskopie, elektronové mikroskopie, simultánní termogravimetrie, diferenční termické analýzy a diferenční kompenzační kalorimetrie.

4.2.1 Infračervená spektroskopie (FT-IR)

Infračervené spektrum použitého kaolinu je zobrazeno na obr.4.15. Valenčním vibračním Al-O-H vazby v hydroxylových skupinách dioktaedrické sítě $(AlO_6)^{9-}$ (pro kterou se rovněž používá název gibbsitová vrstva) přísluší multiplet s vlnočtem maxima ν_{max} při 3697, 3671, 3654 a 3620 cm^{-1} . První trojice pásů náleží hydroxylovým skupinám na vnější straně oktaedrální sítě, jsou to tzv. inner-surface hydroxyl groups (ouOH) srov. obr.2.14. Poslední z uvedených pásů pak náleží tzv. inner hydroxyl groups (inOH), které se nachází na rozhraní mezi tetraedrickou a oktaedrickou vrstvou. Rovinné deformační (in-plane

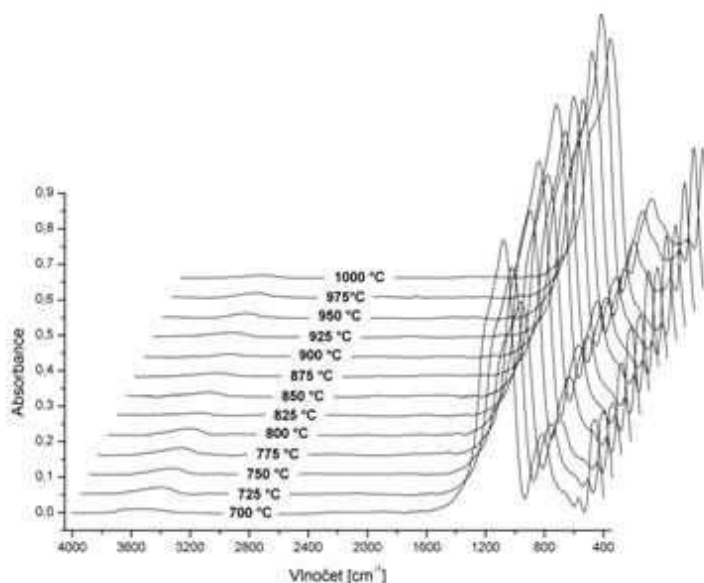
bending) vibraci inner-surface (ouOH) a inner (inOH) hydroxylových skupin náleží ve spektru dublet s ν_{\max} při 934 a 913 cm^{-1} .

Pás valenční a mimorovinné deformační vibrace Si–O vazby se ve spektru kaolinu nachází na vlnočtech 1115 a 793 cm^{-1} . Symetrický a asymetrický stretching vazby $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ (siloxanového můstku) byl identifikován při 1032 a 1008 cm^{-1} . Píky na pozici 793 a 755 cm^{-1} jsou translačními vibracemi mřížky kaolinitu. Deformačním módům $=\text{Al-O-}$ a $\equiv\text{Si-O-}$ vazby v kaolinitu náleží vlnočty 469 a 429 cm^{-1} . Pás s ν_{\max} 537 cm^{-1} přísluší deformaci můstku $\equiv\text{Si-O-Al=}$, tj. apikálnímu kyslíku, který propojuje tetraedrickou a dioktaedrickou síť [93,94,95,96].



obr.4.15: Infračervené spektrum kaolinu Sedlec Ia.

Vývoj infračerveného spektra s rostoucí teplotou kalcinace je znázorněn na obr.4.16. Mezi nejvýraznější projevy probíhající reakce 2.56 náleží růst maxima vlnočtu valenčních a deformačních vibrací siloxanového můstku.



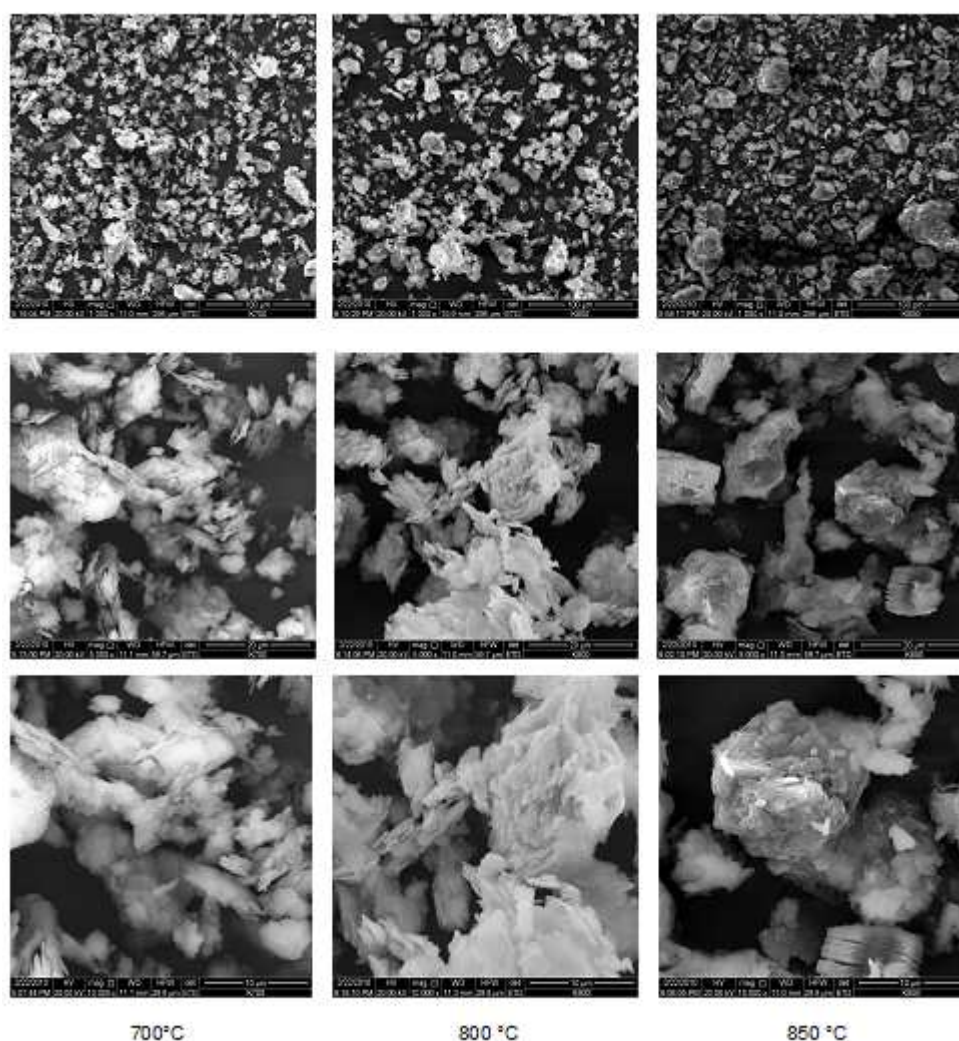
obr.4.16: Infračervené spektrum kalcinátu.

Po odstranění reziduálních hydroxylových skupin (~900 °C) již není tento nárůst tak markantní. Výraznější navýšení vlnočtu uvedených vibrací lze znovu zachytit při teplotě odpovídající vzniku spinelové fáze. Uvedené změny lze vyložit pokračující delaminací kaolinitu, která zvyšuje vlnočty pásů odvozených od perpendikulární oscilace dipólového momentu na roviny vrstev a rostoucím obsahem amorfní fáze, tj. změnou symetrie ve vrstvě tetraedrů [95].

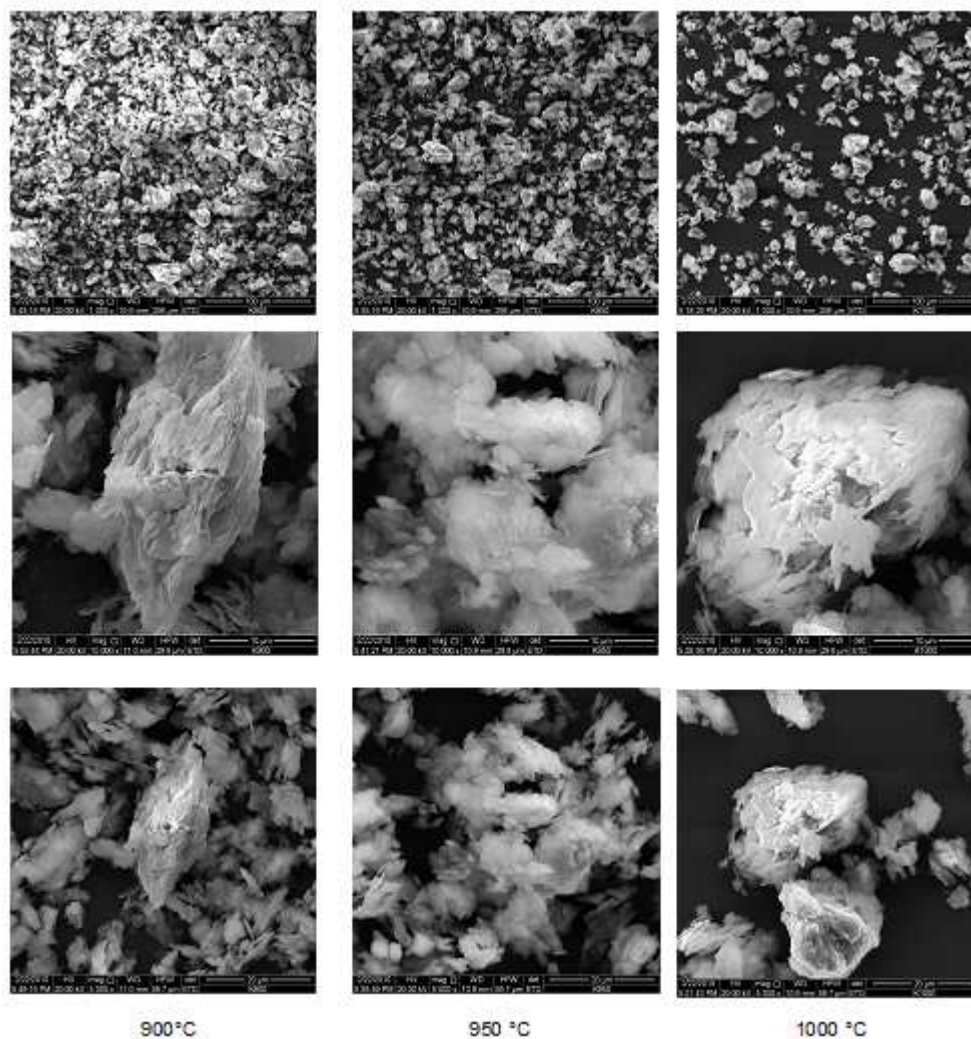
4.2.2 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Pomocí rastrovací elektronové mikroskopie byly sledovány změny odehrávající se v materiálu při tepelné úpravě kaolinitu. Přiložené fotografie dokumentují habitus (celkový vzhled) kaolinitu při různých teplotách kalcinace srov. obr.4.17 a obr.4.18.

Z povrchové morfologie suroviny je patrné, že produkty rozkladu si zachovávají pseudomorfní tvary původních agregátů kaolinitu. Na obrázcích lze pozorovat vrstevnatou strukturu s nepravidelnými šupinkami. Útvary lze také specifikovat jako destičkovité částice tvořící větší agregáty.



obr.4.17: Mikrostruktura kaolinitu při teplotách kalcinace 700 °C, 800 °C a 850 °C.



obr.4.18: Mikrostruktura kaolinu při teplotách kalcinace 900 °C, 950 °C a 1000 °C.

4.2.3 Termická analýza (simultánní TG-DTA)

Kissingerova rovnice 4.13 se často používá pro získání informací o průběhu heterogenních procesů studovaných metodami termické analýzy jako DTA, DTG nebo DSC [97,98,99].

$$4.13 \quad \ln \left[\frac{\Theta}{T_p^2} \right] = \text{const.} - \frac{E_A}{RT_p}$$

kde T_p je teplota maxima píku, Θ je rychlost ohřevu a R je univerzální plynová konstanta. Kissingerova rovnice může být použita k přímému výpočtu aktivační energie procesu ze závislosti teploty odpovídající maximální rychlosti studovaného děje na rychlosti ohřevu vzorku [99]. Směrnice lineární závislosti $\ln(\Theta/T_p^2)$ na T_p^{-1} odpovídá hodnotě výrazu $-E_A/R$ srov.obr.4.22. Podrobný popis Kissingerovy teorie je uveden v práci [100].

Mechanismus krystalizace spinelové fáze se byl určen pomocí tvarového faktoru (Avramiho konstanta) n exotermického píku použitím rov.4.14 [101]:

$$4.14 \quad n = \frac{2.5 T_p^2 R}{w_{1/2} E_A}$$

kde $w_{1/2}$ je šířka v polovině maxima exotermického píku. Hodnoty exponentu typického pro různé krystalizační procesy jsou shrnuty v tab.4.4. Větší hodnoty tvarového faktoru n se očekávají při difuzních reakcích nebo u polymorfních transformací [102,103].

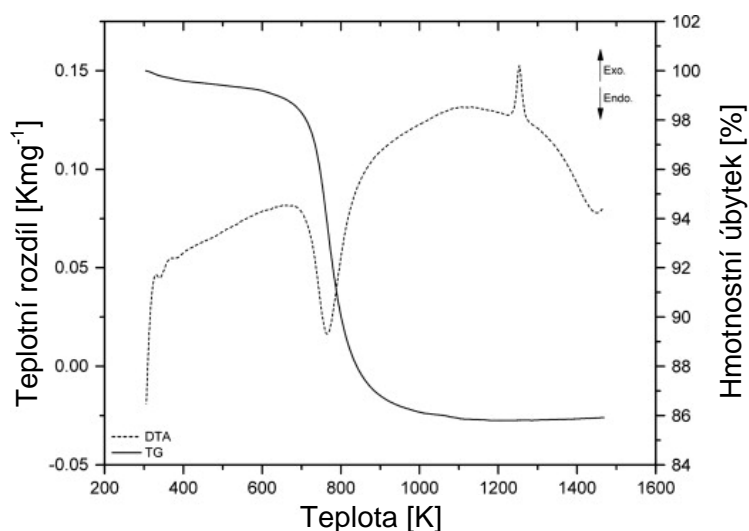
tab.4.4: Hodnoty kinetického exponentu pro různé krystalizační procesy [103].

Přeměna	n
(I) Polymorfní přeměny, diskontinuální srážení, eutektoidní reakce, řízený růst na fázovém rozhraní...	
Rostoucí nukleační rychlost	>4
Konstantní nukleační rychlost	4
Klesající nukleační rychlost	3-4
Nulová nukleační rychlost	3
Nukleace na okraji jádra po nasycení	2
Nukleace po nasycení na rozhraní jádra	1
(II) Růst řízený difúzí	
Rostoucí nukleační rychlost	>2,5
Konstantní nukleační rychlost	2,5
Klesající nukleační rychlost	1,5-2,5
Nulová nukleační rychlost	1,5
Jehličky a destičky konečné velikosti	1
Houstnutí dlouhých jehliček	1
Houstnutí velkých destiček	0,5

4.2.3.1 Výstupy měření

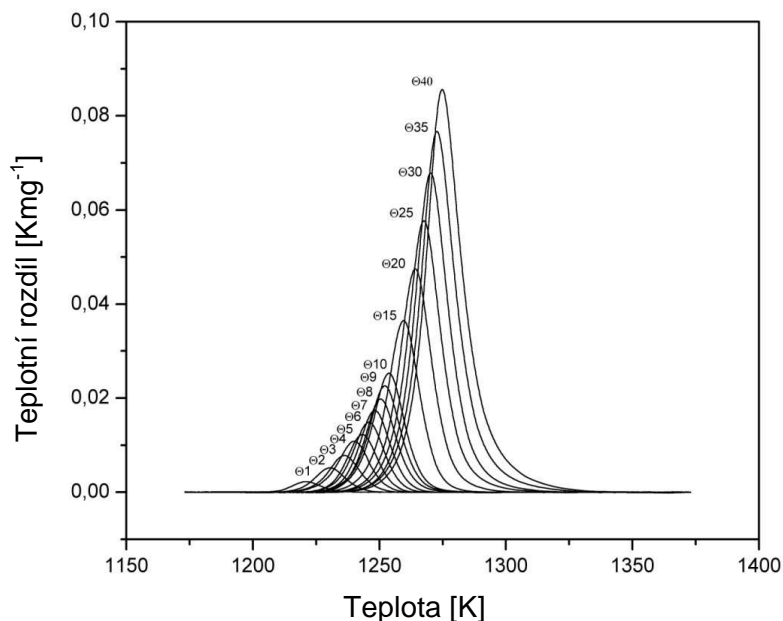
Simultánní TG-DTA vzorku kaolinu se středně uspořádanou strukturou, která obsahuje velký podíl kaolinitické fáze je znázorněna na obr.4.19.

Na DTA křivce se vyskytují tři endotermické a jeden exotermický pík. TG křivka ukazuje, že endotermický průběh procesu je doprovázen poklesem hmotnosti vzorku. První nevýrazný pík s teplotou maxima 343 K přísluší odpařování vody adsorbované na povrchu kaolinu. Úbytek hmotnosti během tohoto procesu činí 0,3 % hmot. Malý hmotnostní úbytek 0,2 % hmot. příslušející druhému endotermickému píku s teplotou maxima 385 K je pravděpodobně způsoben přítomností illitu v kaolinu (zjištěno pomocí XRD analýzy [12]). Výrazný endotermní pík s teplotou maxima 768 K přísluší dehydroxylaci kaolinitu (rov.2.52). Hmotnost vzorku se v průběhu tohoto děje snižuje o 12,8 % hmot.



obr.4.19: Simultánní TG-DTA kaolinu pro rychlost ohřevu $\Theta = 10 \text{ K min}^{-1}$.

Ostrý exotermní pík s teplotou maxima 1254 K odpovídá tvorbě Al-Si spinelové fáze ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$) (srov. rov.2.53). Posun exotermického píku, který přísluší krystalizaci Al-Si spinelu v závislosti na rychlosti ohřevu je uveden na obr.4.20. Každý pík je průměrem ze šesti stanovení.



obr.4.20: Vliv rychlosti ohřevu na pozici píku Al-Si spinelu.

Tabulka tab.4.5 pak podává informace o vlivu rostoucí rychlosti ohřevu na příslušné parametry píku.

tab.4.5: Parametry exotermního píku příslušející krystalizaci Al-Si spinelové fáze.

Rychlosti ohřevu Θ (K min^{-1})	(K)				
	T_i	T_p	W	$W_{1/2}$	H ($\times 10^{-3} \text{ K mg}^{-1}$)
1	1210,2±0,2	1220,5±0,3	22,1±0,2	12,6±0,2	2,3±0,1
2	1219,2±0,1	1230,5±0,3	23,2±0,1	13,7±0,1	5,2±0,1
3	1224,7±0,3	1236,1±0,3	24,0±0,1	13,9±0,1	7,8±0,1
4	1227,1±0,1	1239,4±0,1	24,1±0,1	13,9±0,1	10,0±0,2
5	1231,4±0,2	1243,3±0,1	23,8±0,1	13,7±0,1	12,3±0,1
6	1233,3±0,3	1245,3±0,1	23,3±0,1	13,9±0,1	15,0±0,1
7	1236,4±0,1	1248,1±0,1	23,9±0,1	13,9±0,1	17,2±0,1
8	1238,3±0,1	1250,2±0,1	24,3±0,1	14,2±0,1	19,8±0,2
9	1239,7±0,1	1252,1±0,1	24,6±0,1	14,4±0,1	21,9±0,3
10	1241,1±0,1	1253,6±0,1	24,7±0,1	14,5±0,1	25,0±0,2
15	1246,8±0,1	1259,5±0,1	25,4±0,1	14,6±0,1	36,6±0,1
20	1251,6±0,1	1264,0±0,1	25,7±0,1	14,8±0,1	47,5±0,3
25	1254,9±0,1	1267,6±0,1	26,5±0,1	15,2±0,1	57,8±0,2
30	1257,5±0,1	1270,3±0,2	26,9±0,1	15,3±0,1	67,9±0,2
35	1260,0±0,1	1272,8±0,2	27,6±0,1	15,7±0,1	76,8±0,3
40	1262,1±0,1	1274,7±0,2	28,1±0,1	16,1±0,1	85,7±0,6

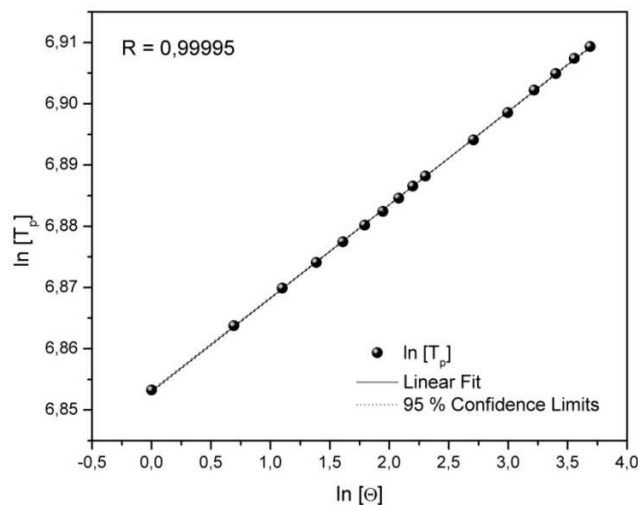
T_i - teplota extrapolovaného počátku píku. T_p - teplota maxima píku. H - výška píku.

W - šířka píku, rozdíl mezi teplotou extrapolovaného počátku a konce píku. $W_{1/2}$ - pološířka píku.

Z experimentálně získaných hodnot bylo zjištěno, že teplota píku T_p vzrostla z výchozí teploty 1220,5 K při rychlosti ohřevu Θ 1 K min⁻¹ na teplotu 1274,7 K při rychlosti ohřevu Θ 40 K min⁻¹. Teplota krystalizace kubické fáze s rostoucí rychlostí ohřevu postupně narůstá. Teplotní rozdíl činí 54,2 K. Vzrůst T_p s rostoucí teplotou ohřevu Θ odpovídá vztahu 4.15.

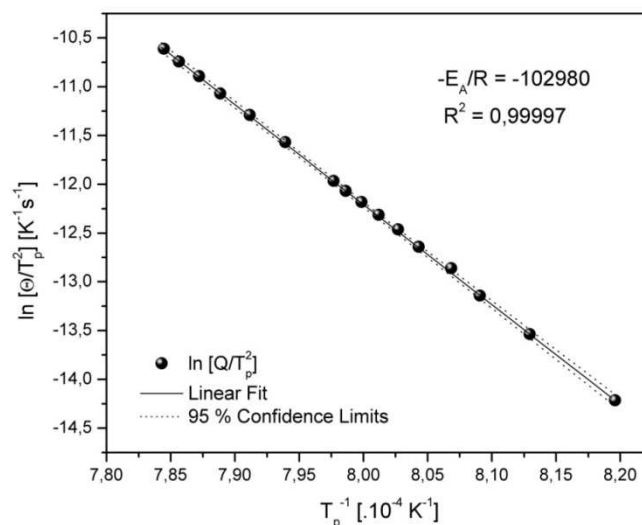
$$4.15 \quad T_p = K\Theta^a,$$

kde K je konstanta a exponent a může být jednoduše získán linearizací naměřených dat. Zatímco K reprezentuje teplotu maxima píku pro $\Theta = 1$, bezrozměrný koeficient a je závislý na ohřevu transportního procesu. To znamená, že je funkcí mnoha experimentálních parametrů a stavu daného vzorku. Logaritmický tvar rovnice 4.15 (grafická závislost $\ln T_p - \ln \Theta$) je zobrazen na obr.4.21.



obr.4.21: Závislost pozice píku (T_p) na rychlosti ohřevu.

Pro studium krystalizace spinelové fáze byly linearizací procesu stanoveny hodnoty $K = 7,106$ a $a = 1,19 \times 10^{-2}$. Extrapolovaný počátek píku ukazuje podobné chování. Růst a výška píku vykazuje téměř lineární závislost na Θ . Kissingerova závislost $\ln(\Theta/T_p^2)$ na T_p^{-1} je znázorněna na obr.4.22.



obr.4.22: Grafické znázornění krystalizace Al-Si spinelové fáze pomocí Kissingerovy metody.

Hodnota aktivační energie E_A byla vypočtena z Kissingerovy rovnice, resp. ze směrnice lineární závislosti $\ln(\Theta/T_p^2)$ na T_p^{-1} . Její hodnota činí $856 \pm 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Kinetické parametry tvorby Al-Si spinelu při tepelné úpravě kaolinu a hodnoty Avramiho faktoru byly určeny z rovnice 4.14 a jsou uvedeny v tab.4.6.

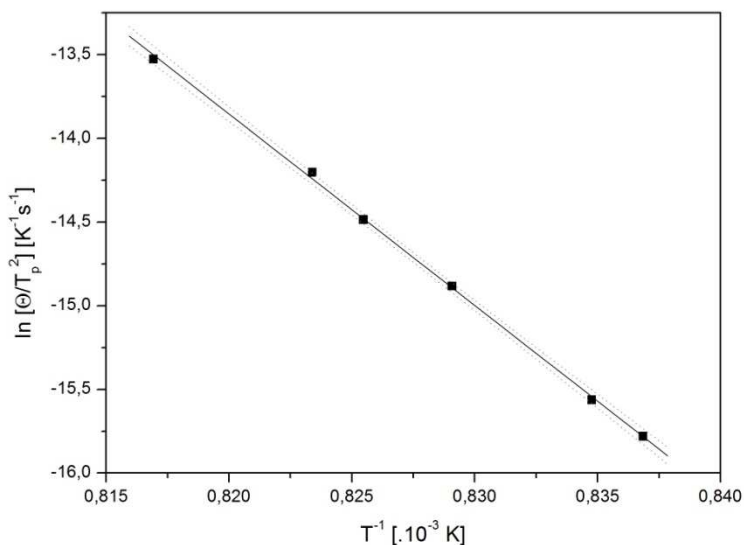
tab.4.6: Kinetické parametry formace Al-Si spinelu.

Rychlosti ohřevu Θ (K min^{-1})	$T_p^{-1} (\times 10^{-4} \text{K}^{-1})$	$-\ln(\Theta T_p^{-2})$	Avramiho konstanta
1	8,1959	-14,2134	3,5
2	8,1294	-13,5366	3,2
3	8,0906	-13,1407	3,2
4	8,0619	-12,8601	3,2
5	8,0388	-12,6427	3,2
6	8,0261	-12,4635	3,2
7	8,0119	-12,3129	3,2
8	7,9984	-12,1828	3,1
9	7,9862	-12,0680	3,1
10	7,9758	-11,9653	3,1
15	7,9392	-11,5690	3,0
20	7,9114	-11,2883	3,0
25	7,8886	-11,0710	2,9
30	7,8721	-10,8928	2,9
35	7,8565	-10,7426	2,8
40	7,8447	-10,6121	2,7

Průměrná hodnota Avramiho parametru, získaná na analyzovaném intervalu rychlosti ohřevu Θ , činí $3,08 \pm 0,03$. Z toho lze usuzovat, že se jedná o okamžitou objemovou nukleaci spinelové fáze a následný trojrozměrný růst nukleí. Růst nukleí je řízen rychlostí reakce na fázovém rozhraní. Závislost teploty píku T_p na rychlosti ohřevu Θ naznačuje, že rychlost procesu klesá s rostoucí hodnotou rychlosti ohřevu.

4.2.4 Termická analýza (termodilatometrie TDA)

Pro ověření získané hodnoty aktivační energie vzniku kubické fáze s defektní spinelovou strukturou byly použity výsledky termodilatometrické analýzy (TDA), která byla provedena na intervalu Θ od $0,2$ do $2 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ postupem popsaným v oddílu 3.4.2.1.



obr.4.23: TDA stanovení aktivační energie krystalizace defektního spinelu.

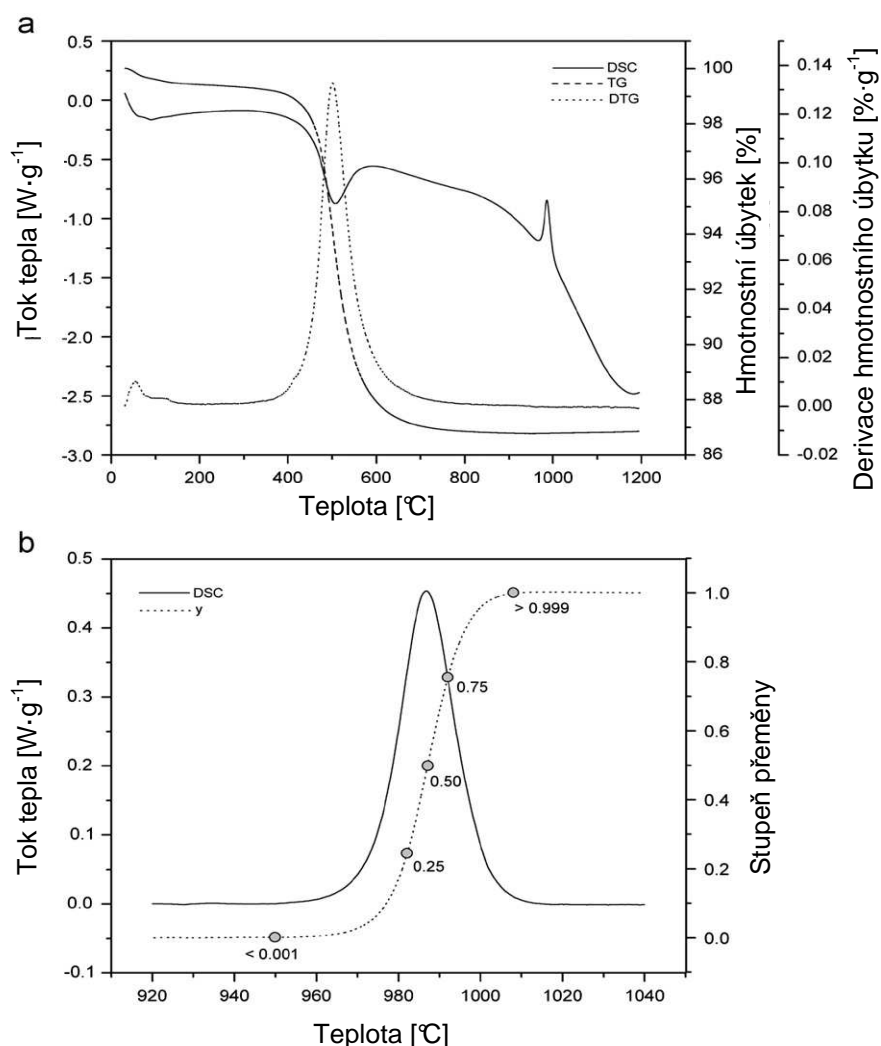
Hodnota aktivační energie E_A byla vypočtena z Kissingerova grafu, resp. ze směrnice lineární závislosti $\ln(\Theta/T_p^2)$ na T_p^{-1} . Termodynamicky stanovená hodnota zdánlivé aktivační energie krystalizace defektního spinelu tedy činí $951,20 \pm 0,01 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Přestože je v důsledku větší použité hmotnosti vzorku, rozdílu v materiálu kelímku i použité experimentální techniky tato hodnota o téměř $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ vyšší než aktivační energie zjištěná DTA, lze získaný výsledek považovat za dobrou shodu předchozím stanovením.

4.2.5 Termická analýza (DSC) a infračervená spektroskopie (FT-IR)

DSC analýza na termickém analyzátoru (Q600, Thermal Instrument) byla využita k určení stupně konverze (α) vzorků zahříváných na danou teplotu. Stupeň konverze krystalizace spinelové fáze byl z DSC analýzy vypočten použitím podílu:

$$4.16 \quad \alpha = \frac{I_T}{I_p}$$

kde I_T je oblast píku integrovaná od počátku do teploty T a I_p je celková oblast pod píkem. Na teplotním intervalu od 22 do $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ s použitou rychlostí ohřevu Θ $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ byly určeny teploty, při kterých stupeň konverze krystalizace spinelové fáze dosáhl hodnot $\geq 0,1\%$, 25% , 50% , 75% a $\geq 99,9\%$ srov.obr.4.24 (b).



obr.4.24: (a) DSC analýza kaolinu. (b) Detail píku Al-Si spinelové fáze s křivkou stupně konverze. Pozice vzorků použitých pro FT-IR analýzu je na křivce zvýrazněna.

Každý vzorek byl za daných podmínek zahříván na teplotu odpovídající určitému stupni přeměny a poté rychle ochlazen na teplotu nižší, než je teplotní interval tvorby spinelové fáze. Všechny experimenty byly pro získání průměrných výsledků zopakovány třikrát. Strukturní změny nastávající během tvorby spinelové fáze při tepelné úpravě kaolinitu pak byly vyšetřeny pomocí infračervené spektroskopie.

4.2.5.1 DSC analýza

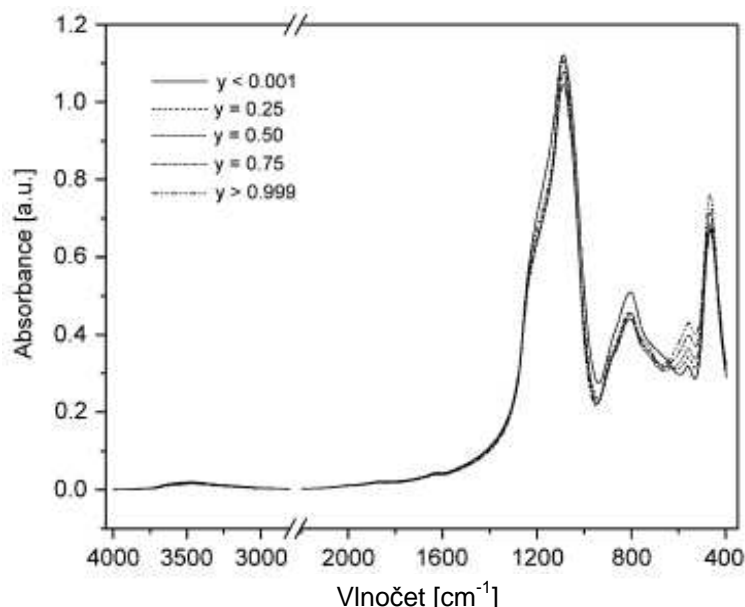
Na obr.4.24 (a) jsou znázorněny výsledky DSC analýzy tepelného rozkladu kaolinitu. Hmotnost vzorku se v důsledku odpařování adsorbované vody a dehydroxylace kaolinitu snižuje o 0,55 % a 12,59%.

Dehydroxylační proces je doprovázen vyhoříváním organických zbytků, které jsou v jílových minerálech vždy přítomny v různém množství. Jedná se o exotermickou reakci, která je překryta endotermickým efektem dehydroxylace. Exotermický proces vyhořívání organických látek lze pozorovat na levém rameni DTG píku. Pozice tohoto píku je ovlivněna složením organických látek a jejich množstvím. Oba tyto procesy se vzájemně ovlivňují. Vodní pára, která vzniká při dehydroxylaci kaolinitu zpomaluje vyhořívání organického podílu. Na druhou stranu voda uvolněná při vyhořívání organických sloučenin zvyšuje parciální tlak vodní páry a ten zpomaluje dehydroxylační proces.

Exotermická přeměna metakaolinitu na spinelovou fázi běží při použité rychlosti ohřevu $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ při teplotě $986 \text{ }^\circ\text{C}$. Teploty po čátku a konce píku byly určeny na $974 \text{ }^\circ\text{C}$ a $1001 \text{ }^\circ\text{C}$. Data píku byla odečtena, zintegrována a získané výsledky byly použity pro výpočet stupně konverze (obr.4.24 (b)) podle rovnice 4.16.

4.2.5.2 FT-IR analýza

Na obr.4.25 jsou zobrazeny spektra FT-IR analýzy vzorků zahříváných na teplotu odpovídající danému stupni přeměny.



obr.4.25: Spektra vzorků zahříváných v teplotním intervalu tvorby kubické fáze.

V tab.4.7 jsou uvedeny hlavní charakteristiky spekter připravených vzorků. Tvorba Al-Si spinelové fáze je spojena se změnou pozice, tvaru a intenzity pásů ve spektru. Podle literatury [104,105,106,107,108] spektra, která se nachází v oblasti 1400 až 850 cm^{-1} náležejí symetrickému a asymetrickému stretchingu $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ a $\equiv\text{Si-O-Al}\equiv$ můstku. Stretching pásu

v intervalu 850 až 750 cm^{-1} a 750 až 500 cm^{-1} přísluší tetraedricky $(\text{AlO}_4)^{5-}$ a oktaedricky $(\text{AlO}_6)^{9-}$ uspořádaným $=\text{Al-O}$ vazbám. Deformační módy $(\text{SiO}_4)^{4-}$ a $(\text{AlO}_6)^{9-}$ se nachází na vlnočtu pod 500 a 440 cm^{-1} .

tab.4.7: Změny spektra nastalé při krystalizaci Al-Si spinelové fáze.

α	T (°C)	v_{max} (cm^{-1})/intenzita absorpce (a.u.)			
<0,001	950	1089,27/0,947	804,04/0,404	560,97/0,231	464,16/0,561
0,25	982	1090,03/0,989	803,89/0,398	559,96/0,285	465,68/0,631
0,50	987	1089,66/1,063	804,94/0,431	558,00/0,364	466,20/0,711
0,75	991	1089,60/1,048	805,54/0,422	558,63/0,383	466,70/0,723
>0,999	1008	1090,50/1,036	807,38/0,410	558,24/0,390	466,46/0,721
přířazení pásu		$\nu_{\text{as}} (\equiv\text{Si-O-Si}\equiv)$ $\nu_{\text{as}} (\equiv\text{Si-O-Al}\equiv)^{\text{a}}$	$\nu (= \text{Al-O})$ $\nu (\text{AlO}_4)$ tetraedru	$\nu (= \text{Al-O})$ v (AlO_6) oktaedru	$\delta (\equiv\text{Si-O})$ $\nu (\text{SiO}_4)$ tetraedru
literatura		[105,106,107,108]	[107,108]	[107,108]	[107,108]

^a rameno pásu

Vlnočty maxima (v_{max}) $\nu_{\text{as}} (\equiv\text{Si-O-Al}\equiv)$ módu a jeho absorpční intenzita se s rostoucím stupněm konverze zvyšuje. Během formace spinelové fáze je rameno pásu, příslušející $\nu_{\text{as}} (\equiv\text{Si-O-Si}\equiv)$ vazby v tetraedru $(\text{SiO}_4)^{4-}$, výraznější. Absorpční intenzita a vlnočty maxima v_{max} deformačního módu $\equiv\text{Si-O-}$ vazby v tetraedru rovněž roste. Zvyšující se intenzita pásu $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ vazby signalizuje rostoucí množství tvořícího se amorfního SiO_2 viz 2.56.

U pásů $(\text{AlO}_4)^{5-}$ tetraedru a $(\text{AlO}_6)^{9-}$ oktaedru byl s rostoucí teplotou pozorován odlišný vývoj. Zatímco vlnočty maxima stretchingu $=\text{Al-O-}$ vazby v tetraedru se zvyšujícím se stupněm přeměny roste, hodnota vlnočty maxima $=\text{Al-O-}$ vazby v oktaedru klesá. Intenzita absorpce $\nu (\text{AlO}_6)^{9-}$ roste, ale u $\nu (\text{AlO}_4)^{5-}$ dosahuje svého maxima při stupni přeměny 0,5 v analyzovaném vzorku. Tvar pásů uvedených v tab.4.7 ukazuje, že ve spektru (obr.4.25) existují další neobjasněné charakteristiky. Pro získání podrobných informací o vývoji absorpčního profilu během krystalizace spinelové fáze byla oblast na vlnočtu od 1500 do 400 cm^{-1} proložena Voightovou funkcí, srov. obr.4.26.

Ve spektru lze pozorovat výrazný pás stretchingu $=\text{Al-O}$ vazby v tetraedru $(\text{AlO}_4)^{5-}$, který je složen ze dvou částí s vlnočtem maxima cca 888 ± 5 a 723 ± 3 cm^{-1} . Další dva široké pásy v proloženém spektru (665 ± 3 a 610 ± 3 cm^{-1}) leží v energetické oblasti v ohybu $=\text{Al-O}$ vazby a stretchingu oktaedrické i tetraedrické jednotky [104].

V tab.4.8 jsou uvedeny příslušné parametry absorpčních pásů stanovených pro všechny vzorky. Získaná data potvrzují sledovaný růst intenzity asymetrického stretchingu $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ vazby (siloxanového můstku) způsobený tvorbou amorfního SiO_2 srov. 2.56 a maximální intenzitu asymetrického stretchingu $\equiv\text{Si-O-Al}\equiv$ vazby pro stupeň konverze $\alpha = 0,5$. Amorfní SiO_2 způsobuje větší variabilitu, nerovnoměrnost ve struktuře vzorku, např. větší kolísání energie $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ vazeb, která vede k viditelnému růstu pološířky pásu.

Poměr výšky pásů příslušejících $\equiv\text{Si-O-Al}\equiv$ a $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ asymetrickému stretchingu (R_{as}) s rostoucím stupněm přeměny klesá exponenciálně viz obr.4.27 (a). Díky tomu lze určit stupeň krystalizace spinelové fáze z infračerveného spektra tepelně upraveného vzorku podle rovnice:

$$4.17 \quad R_{\text{as}} = 1,91 - 0,06 \exp \left[- \frac{\alpha}{0,67} \right]$$

To naznačuje nárůst $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ vazeb na úkor vazeb $\equiv\text{Si-O-Al}\equiv$ během přeměny metakaolinitu na spinelovou fázi.

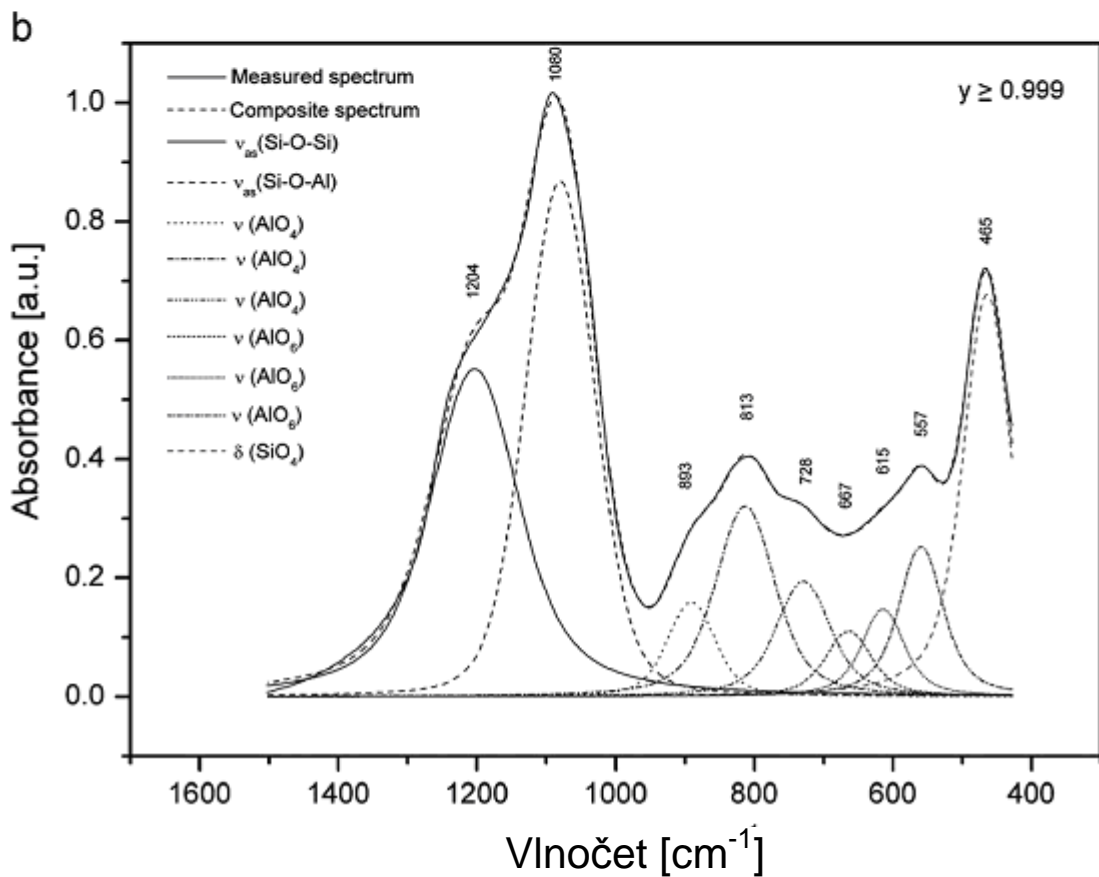
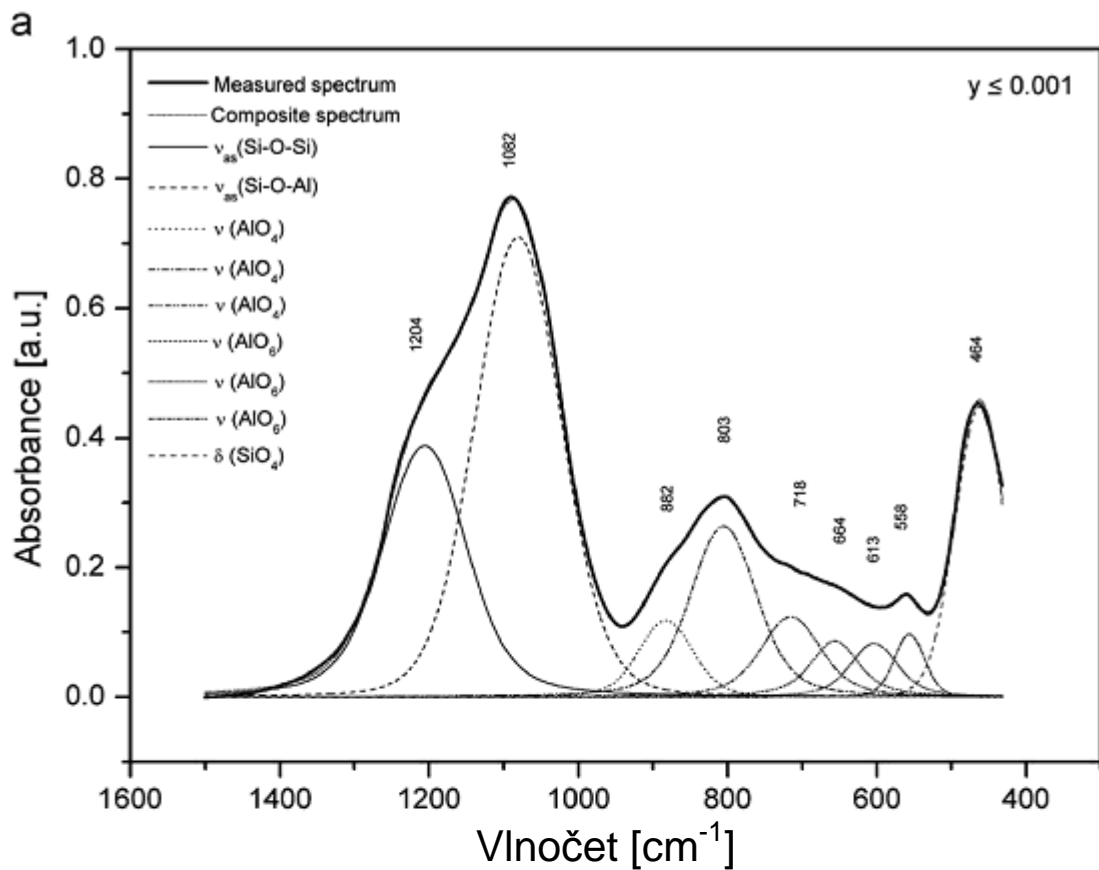
tab.4.8: Vlastnosti upravených IČ spekter vzorků analyzovaných v teplotním intervalu tvorby spinelové fáze.

Přířazení pásu	Parametry pásu	Stupeň přeměny vzorku				
		<0,001	0,25	0,5	0,75	>0,999
≡Si-O-Si≡ (asymetrický stretching)	ν_{\max} (cm ⁻¹)	1204,9	1204,4	1206,5	1204,1	1202,6
	$w_{1/2}$	68,9	63,4	57,2	63,0	64,2
	Výška (a.u.)	0,457	0,486	0,528	0,541	0,562
≡Si-O-Al= (asymetrický stretching)	ν_{\max} (cm ⁻¹)	1080,4	1080,7	1081,1	1080,4	1080,2
	$w_{1/2}$	121,2	107,1	107,9	103,0	103,3
	Výška (a.u.)	0,842	0,881	0,935	0,930	0,918
Al-O v (AlO ₄)tetraedru (stretching mód)	ν_{\max} (cm ⁻¹)	882,7	886,1	888,2	889,9	892,0
	$w_{1/2}$	71,1	69,1	68,5	71,7	66,2
	Výška (a.u.)	0,149	0,145	0,159	0,160	0,154
	ν_{\max} (cm ⁻¹)	805,2	806,0	807,6	809,1	812,0
	$w_{1/2}$	78,7	79,6	79,3	79,4	79,7
	Výška (a.u.)	0,323	0,321	0,347	0,342	0,317
	ν_{\max} (cm ⁻¹)	719,0	719,3	721,4	721,95	724,3
	$w_{1/2}$	56,5	57,4	58,1	58,1	59,8
Al-O v (AlO ₆)oktaedru (ohyb a stretching mód AlO ₄ a AlO ₆)	ν_{\max} (cm ⁻¹)	667,1	661,9	659,7	658,9	658,9
	$w_{1/2}$	51,4	51,8	52,8	53,8	53,5
	Výška (a.u.)	0,113	0,117	0,122	0,146	0,114
	ν_{\max} (cm ⁻¹)	612,3	606,5	604,5	604,2	602,9
	$w_{1/2}$	60,8	58,8	59,7	64,2	64,0
	Výška (a.u.)	0,138	0,154	0,186	0,199	0,201
	ν_{\max} (cm ⁻¹)	558,6	556,5	554,3	553,7	553,6
	$w_{1/2}$	42,7	45,8	50,7	53,0	52,1
	Výška (a.u.)	0,117	0,153	0,197	0,211	0,202
≡Si-O v (SiO ₄) tetraedru (ohyb)	ν_{\max} (cm ⁻¹)	462,8	463,2	464,3	465,2	464,8
	$w_{1/2}$	63,2	63,7	60,1	57,6	57,8
	Výška (a.u.)	0,560	0,643	0,678	0,704	0,692

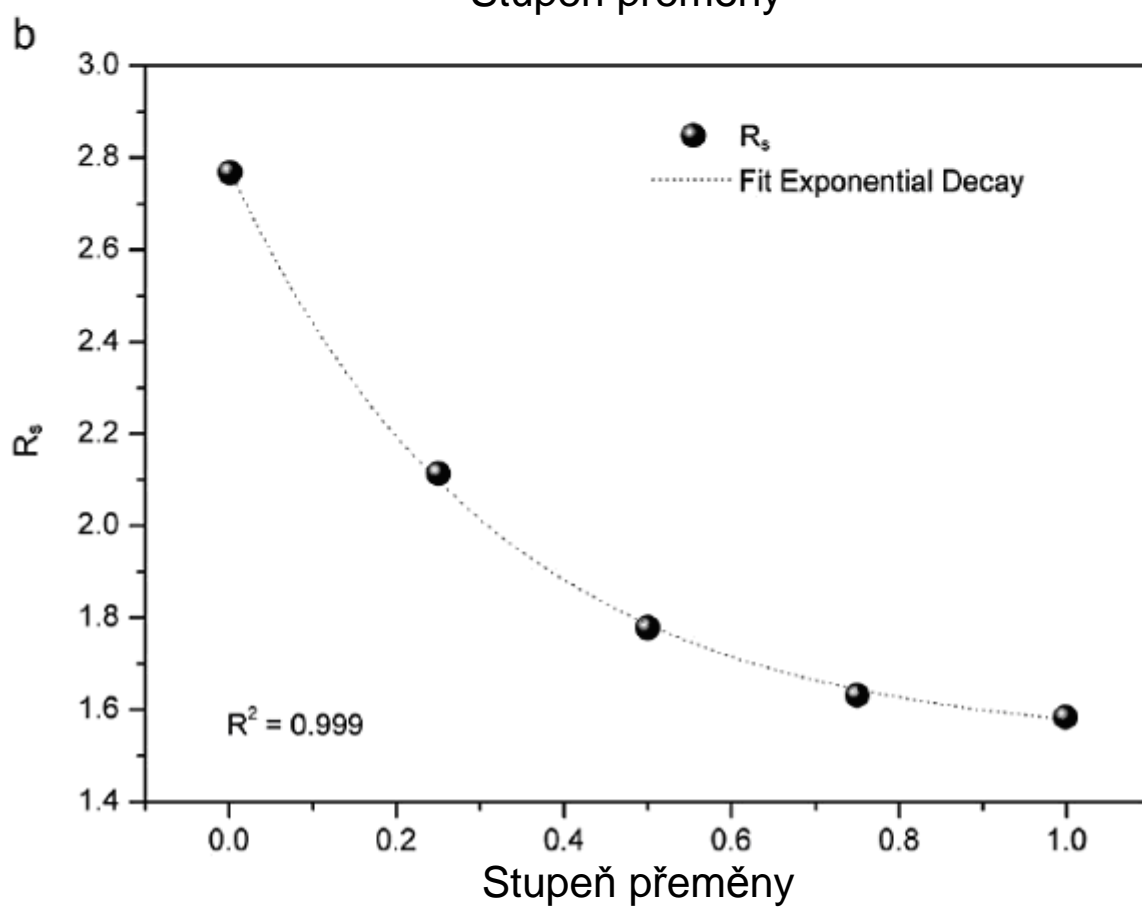
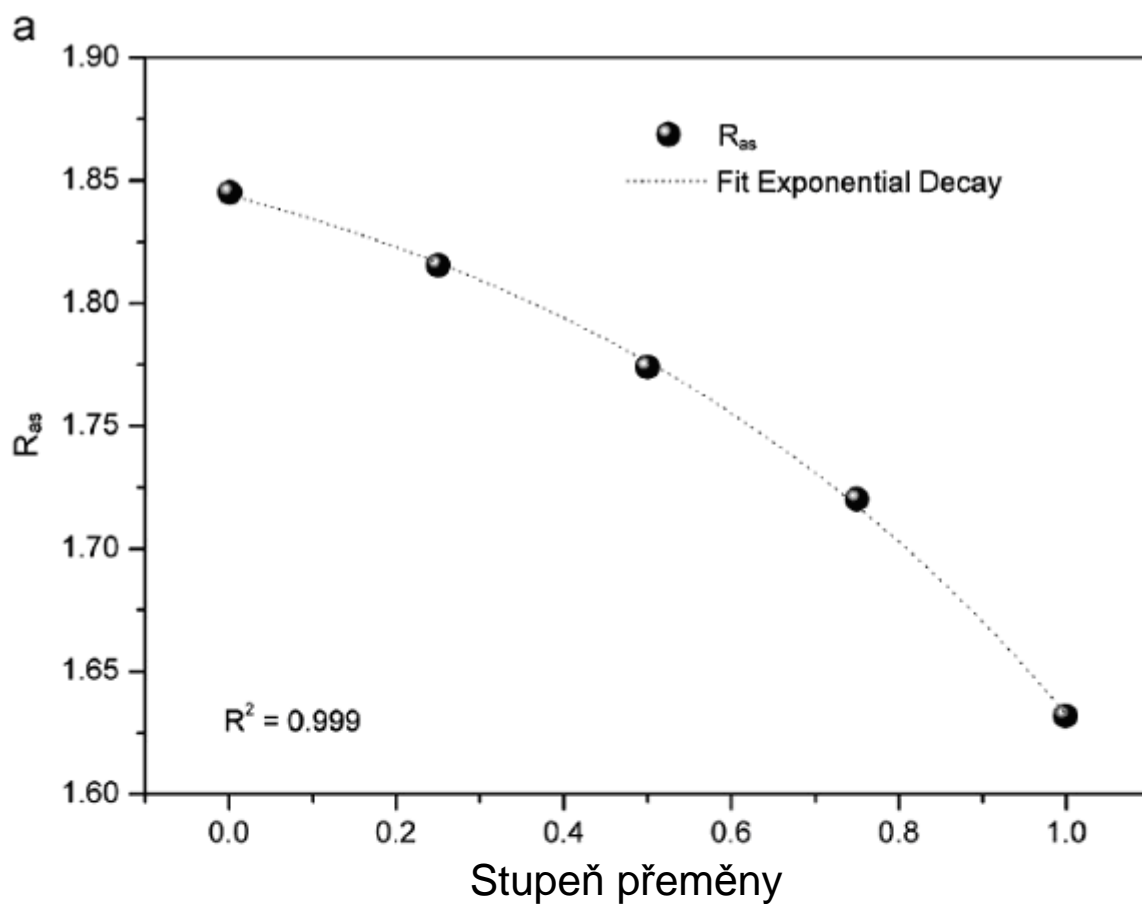
Poměr výšky nejvýraznějšího stretchingu pásu =Al-O vazby v tetraedru a oktaedru (R_s) s časem klesá exponenciálně viz obr.4.27 (b). Získanou závislost vystihuje rovnice:

$$4.18 \quad R_s = 1,51 + 1,26 \exp\left[-\frac{\alpha}{0,33}\right]$$

Množství tetraedricky uspořádaných jednotek klesá k určité limitní hodnotě, podle rov.4.18, která je rovna 1,51. Výskyt tetraedrických i oktaedrických jednotek naznačuje, že metakaolinit přechází na spinelovou fázi. Z obr.4.27 je patrné, že obě závislosti při stupni konverze 0,5 mají hodnoty R_{as} a R_s 1,77.



obr.4.26: Aproximace spektra Voigtovou funkcí pro vzorky se stupněm přeměny $\alpha \leq 0,001$ a $\alpha \geq 0,999$.



obr.4.27: Závislost $\equiv\text{Si-O-Al}\equiv$ a $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ (R_{as}) a $(\text{AlO}_4)^{5-}$ a $(\text{AlO}_6)^{9-}$ poměru (R_s) na stupni konverze.

Spojitosť medzi vlastnosťmi pásu a stupňom premeny vzorku je mnohem zreteľnejší, než teplotní závislost stupně konverze. Je to z toho důvodu, že kromě teploty je stupeň konverze funkcí mnoha dalších vlastností, jako je hmotnost vzorku, tvar a distribuce velikosti částic nebo rychlost ohřevu, což nemůže vždy zaručit reprodukovatelnost provedeného stanovení.

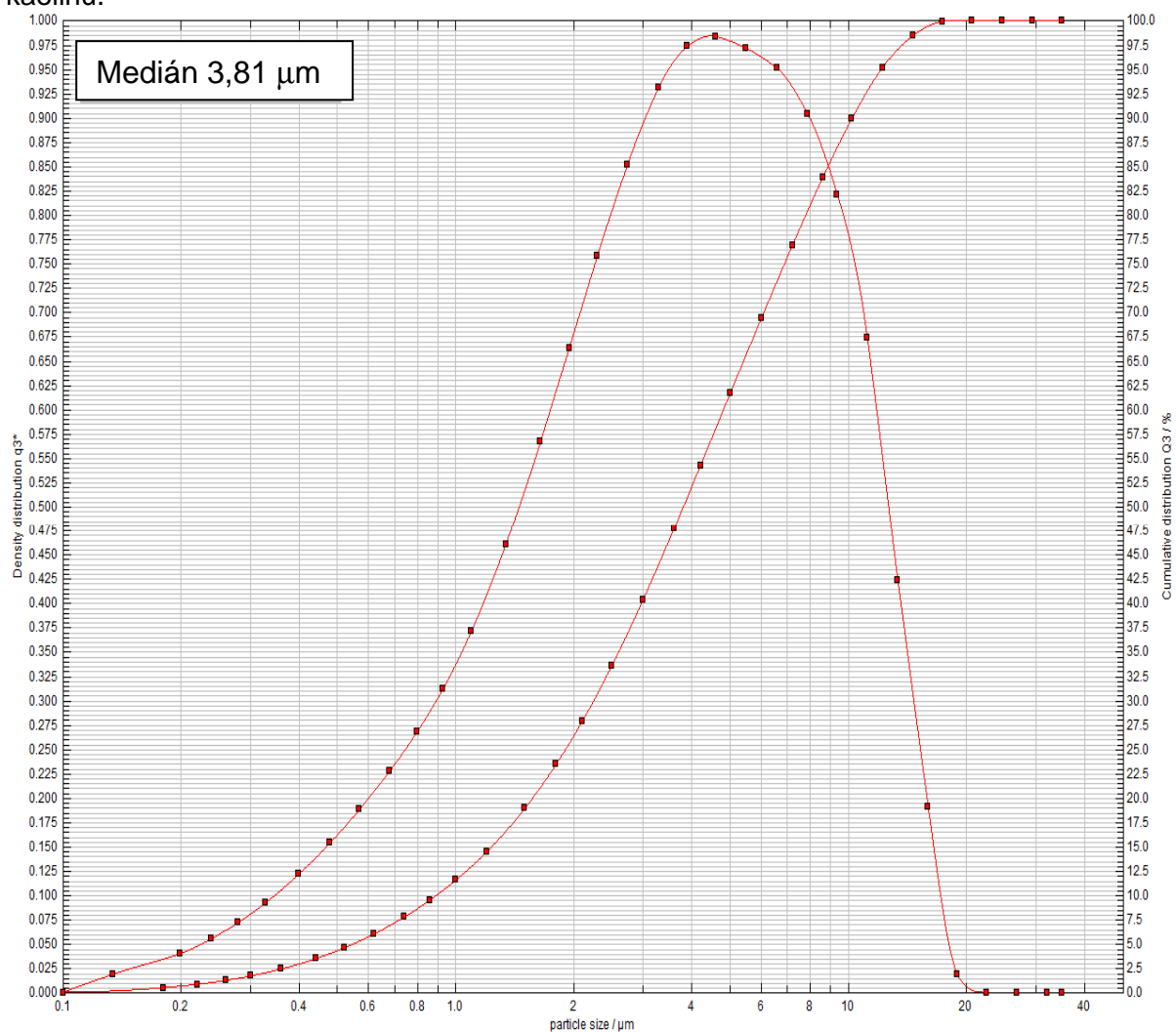
Povaha spektra signalizuje nárůst Al atomů uspořádaných do oktaedrické sítě během premeny metakaolinitu na spinelovou fázi. Al ionty obsazují tetraedrální i oktaedrální místa, tento jev signalizuje tvorbu defektní spinelové struktury $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Poměr intenzity pásů příslušejících stretchingu tetraedru $(\text{AlO}_4)^{5-}$ a oktaedru $(\text{AlO}_6)^{9-}$ exponenciálně klesá s rostoucím stupňem konverze vzorku. Intenzita asymetrického stretchingu pásu $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ vazby v tetraedru $(\text{SiO}_4)^{4-}$ roste v důsledku tvorby amorfního SiO_2 .

Poměr intenzity asymetrického stretchingu vazeb $\equiv\text{Si-O-Al=}$ a $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ukazuje růst vazeb $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ během premeny metakaolinitu na spinelovou strukturu.

4.3 Studium mechanismu a kinetiky slinování kaolinu

Pro studium sintrace sedleckého kaolinu bylo použito frakce pod $40\mu\text{m}$ s mediánem částic $3,81\mu\text{m}$. Na obr.4.24 je znázorněna distribuční a integrační křivka frakce použitého kaolinu.

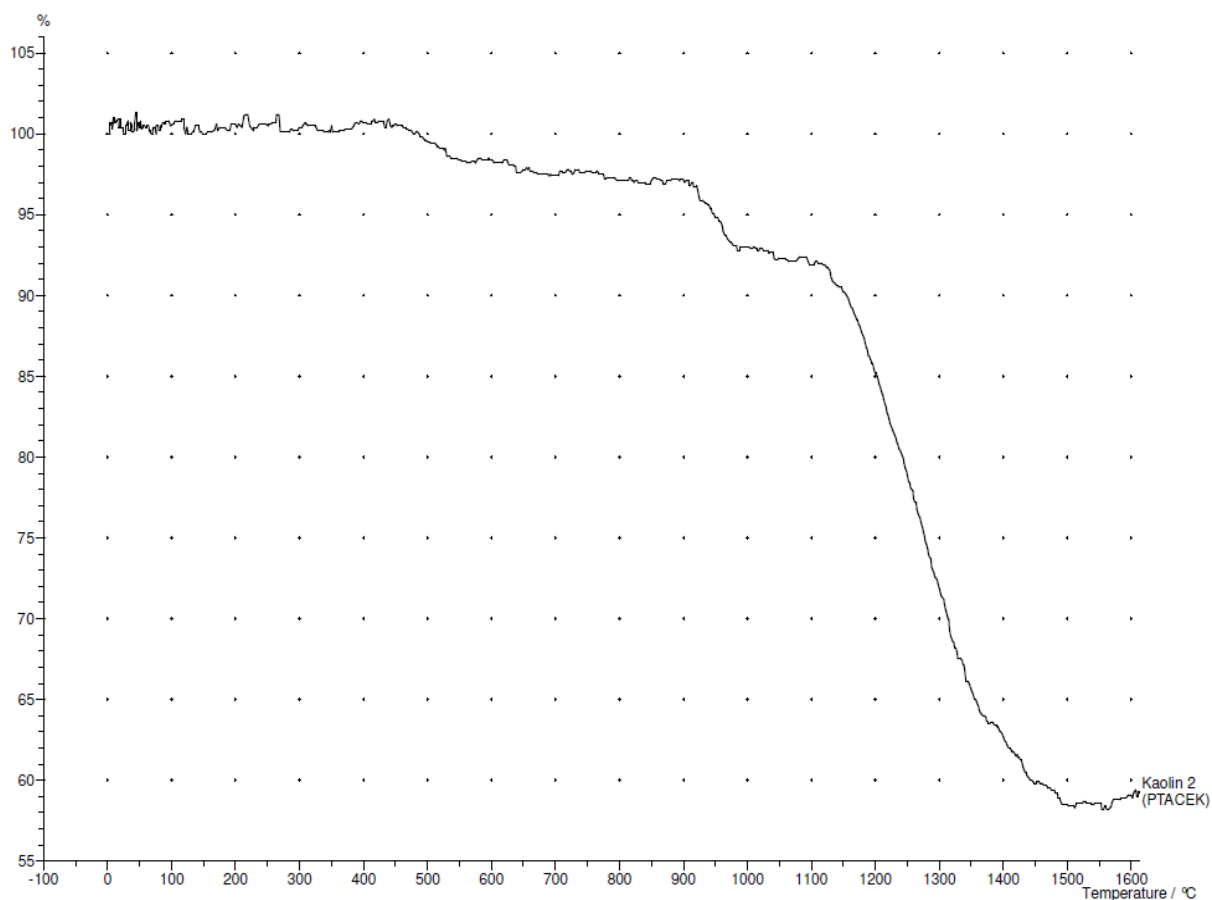


obr.4.28: Frakce Sedleckého kaolinu pod $40\mu\text{m}$.

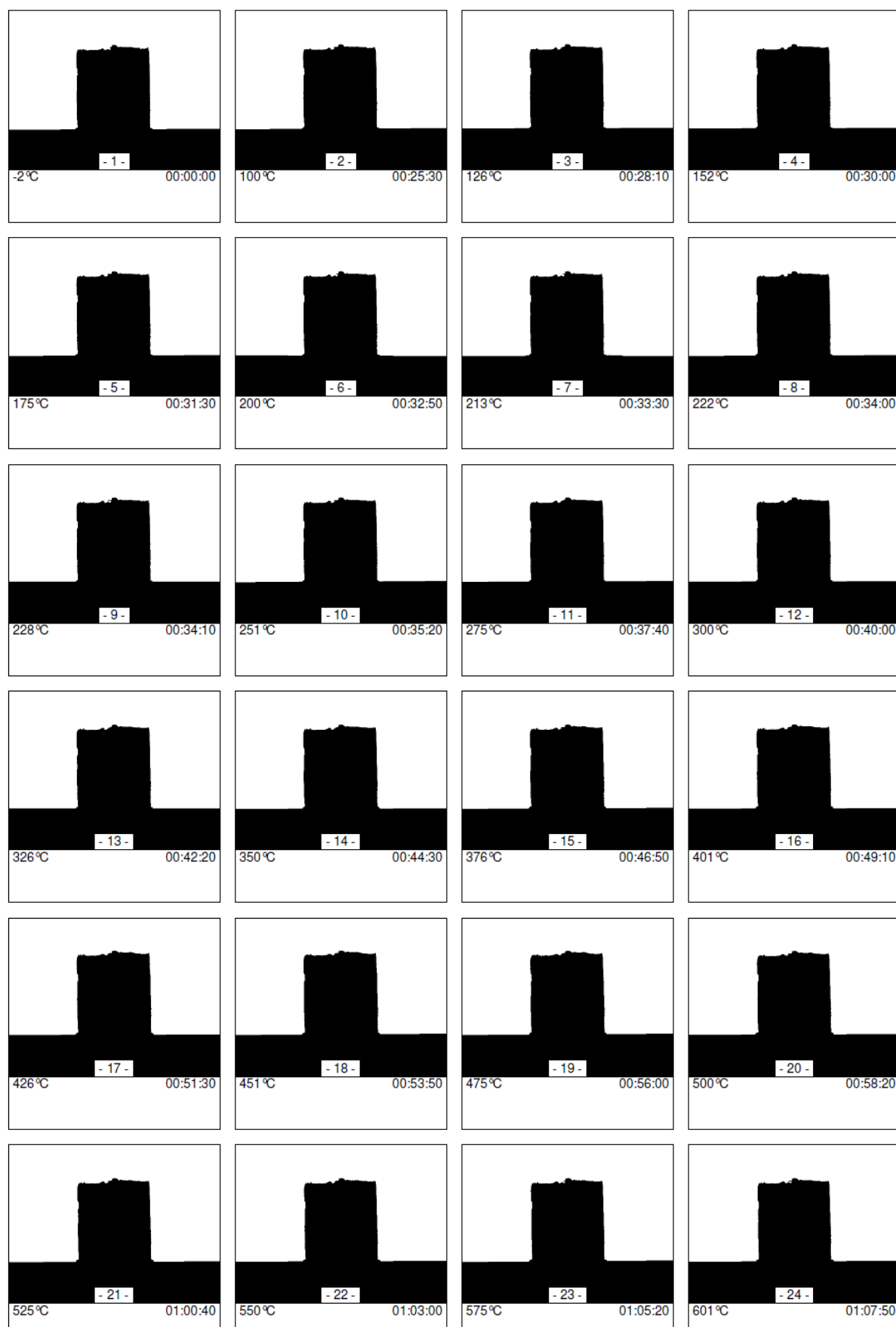
4.3.1 Žárová mikroskopie

Žárově mikroskopická analýza byla na vzorku kaolinu provedena za účelem získání informací o tvarových a rozměrových změnách při jeho tepelné úpravě. Pomocí analyzátoru bylo pořízeno 65 snímků (obr.4.30-obr.4.32), které jasně znázorňují obrys a povrch materiálu, který se během zahřívání materiálu mění. Bod sintrace byl stanoven na teplotu 1140 °C.

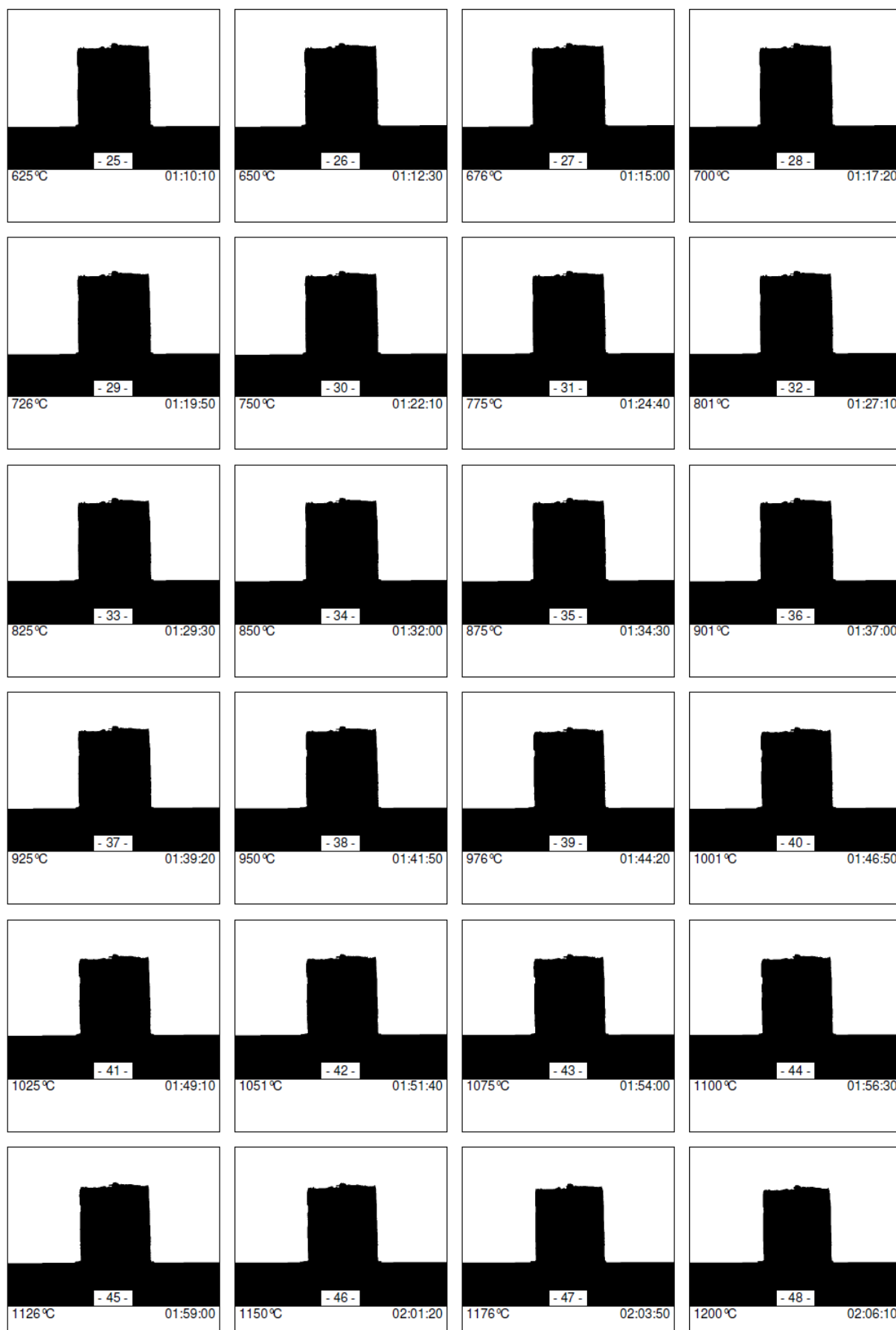
Z obr.4.29 lze pozorovat, že první schod při teplotě 520 °C (99%) odpovídá dehydroxylaci kaolinitu na metakaolinit, druhý výrazný schod s procentuálním poklesem na 93% při teplotě 970 °C přísluší krystalizaci spinelové fáze, třetí schod při teplotě 1100 °C a procentuální hodnotě 92% je způsobený formací mullitu a od 1200 °C (85%) dochází k tvorbě cristobalitu.



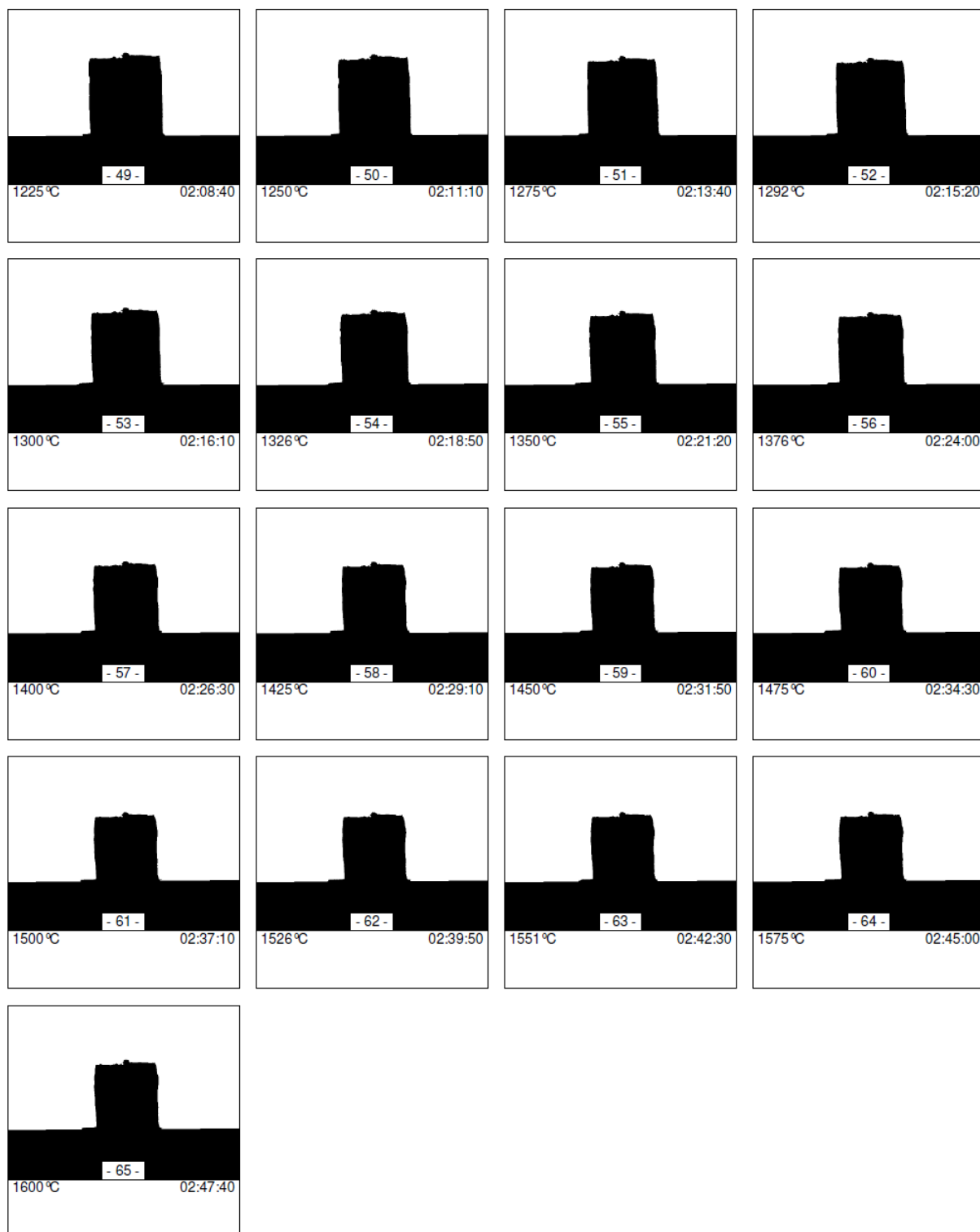
obr.4.29: Žárová mikroskopie kaolinu s použitou rychlostí ohřevu $\Theta = 10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.



obr.4.30: Měňící se povrch a obrys zkušebního tělíska kaolinu v rozmezí teplot 0-601 °C.



obr.4.31: Měnící se povrch a obrys zkušebního tělíska kaolinu v rozmezí teplot 625-1200 °C.



obr.4.32: Měnící se povrch a obrys zkušebního tělíska kaolinu v rozmezí teplot 1225-1600 °C.

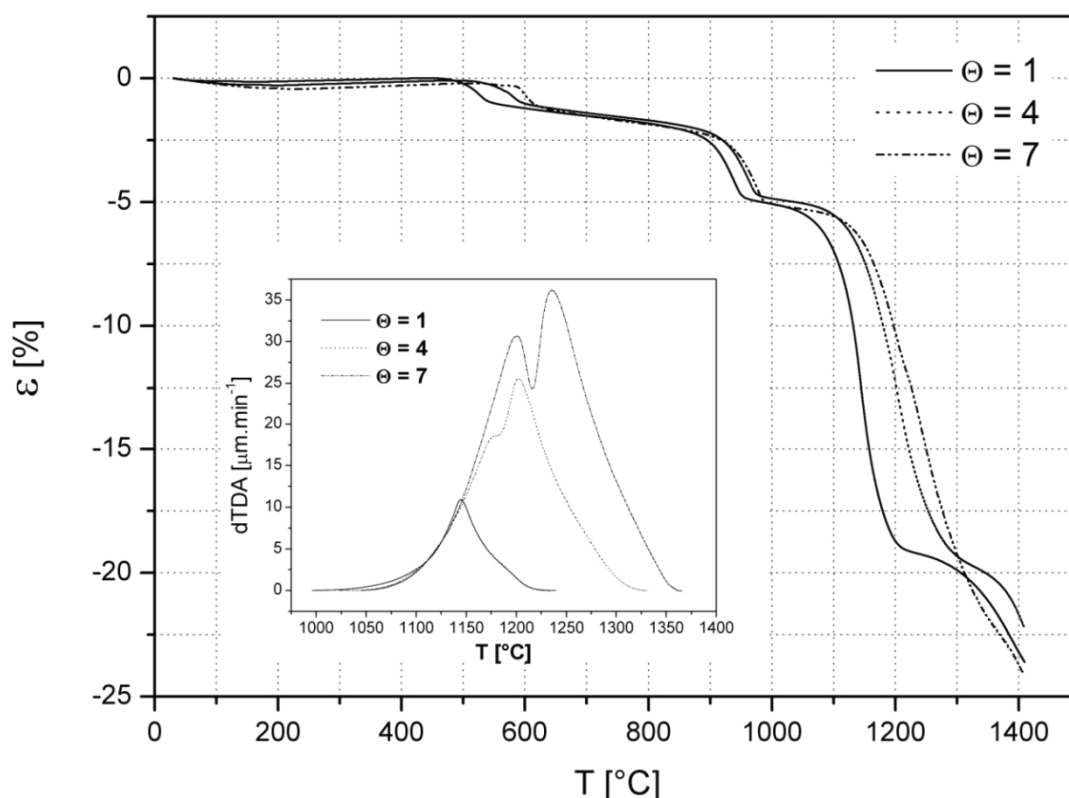
4.3.2 Analýza slinování (Termodilatometrie)

Sintrace kaolinu byla provedena termodilatometrickou metodou za neizotermních podmínek. Vzorek byl postupně zahříván, s předem nastavenou rychlostí ohřevu, od 0 do 1400 °C. Výsledky analýzy pro modelové rychlosti ohřevu Θ 1, 4 a 7 °C·min⁻¹ jsou znázorněny na obr.4.33. Z obrázku je dobře patrné, že pozice a počet pozorovaných dějů, odehrávajících se při slinování kaolinu, je velmi ovlivněn použitou rychlostí ohřevu. Jednotlivé kroky sintrace jsou lépe znatelné na derivační křivce TDA analýzy (dTDA) srov.obr.4.33.

První efekt, který je doprovázen malým smrštěním vzorku o cca 0.05 % je způsoben uvolňováním fyzikálně vázané vody v kaolinu. Proces dehydroxylace kaolinitu (viz rov.2.52), který nastává na teplotním intervalu od 400 do 650 °C, je ovlivněn použitou rychlostí ohřevu. Vzorek při dehydroxylaci vykazuje lineární smrštění o cca 1,75 %. Zhutňování vzorku o 3,70 % v rozmezí teplot 850 a 1000 °C přísluší tvorbě kubické, spinelové fáze (viz 2.53).

Zhutňování materiálu, které nastává v teplotním intervalu od 1090 do 1350 °C souvisí s krystalizací mullitu (rov.2.54) a cristobalitu (rov.2.55). Oba procesy lze dobře pozorovat na dTDA křivce, byla-li použita rychlost ohřevu vyšší než 3 °C·min⁻¹ (obr.4.33). Smrštění vzorku nad teplotu 1350 °C je způsobeno krystalizací sekundární mullitu a kapalně fáze slinování.

Vliv rychlosti ohřevu na průběhu slinování kaolinu, byl odvozen na základě prací O. Casteleina [60] a J.A. Paska [69], které objasňují, že množství vykrystalizovaného mullitu závisí na použité rychlosti ohřevu daného vzorku. Z tab.4.9 je patrné, že posun teploty počátku dTDA píku T_i a teploty dTDA píku T_m je s rostoucí rychlostí ohřevu Θ větší u cristobalitu. Z toho důvodu lze předpokládat, že vliv rychlosti ohřevu na tvorbu cristobalitu z amorfni křemičité fáze je mnohem výraznější v důsledku rozdílného mechanismu procesu (srov. tab.4.11).



obr.4.33: Lineární smrštění slinutého kaolinu s použitou rychlostí ohřevu 1, 4 a 7 °C·min⁻¹.

Na obr.4.33 lze pozorovat, že tvorba krystalů mullitu je doprovázena mnohem menší rozměrovou změnou délky, než tvorba cristobalitu. Vliv rychlosti ohřevu na vlastnosti daného efektu je uvedena v tab.4.9.

tab.4.9: Vliv rychlosti ohřevu Θ na průběh krystalizace mullitu a cristobalitu.

Θ [°C·min ⁻¹]	mullit (3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂)						cristobalit (c-SiO ₂)					
	ΔL_M [%]	T_i [°C]	T_m [°C]	w [°C]	$w_{1/2}$ [°C]	H	ΔL_C [%]	T_i [°C]	T_m [°C]	W [°C]	$w_{1/2}$ [°C]	H
0,75	-14,6	1090,1	1136,8	110,1	40,2	9,3	Rychlost ohřevu je nedostačující k rozeznání jednotlivých procesů podílejících se na lineárním smrštění, způsobeným tvorbou cristobalitu. Proto se data v levé části tabulky vztahují současně ke krystalizaci mullitu a cristobalitu.					
1,00	-14,5	1091,3	1145,8	123,8	46,4	10,9						
2,00	-16,0	1094,9	1168,5	151,2	52,9	21,1						
3,00	-15,6	1109,4	1183,0	182,7	66,1	24,4						
4,00	-5,2	1109,6	1178,7	137,8	75,6	18,7	-9,5	1152,1	1205,2	120,5	87,2	25,5
4,50	-5,9	1110,3	1184,3	137,4	73,1	19,1	-9,1	1173,9	1214,9	114,2	65,4	24,3
5,00	-6,4	1113,8	1188,1	127,8	68,1	21,9	-10,2	1183,0	1223,8	124,0	68,4	26,5
5,50	-6,8	1115,7	1192,5	127,9	68,9	25,6	-10,6	1185,7	1226,1	119,8	67,7	30,3
6,00 ^(*)	-6,8	1118,4	1197,9	122,9	66,3	26,6	-10,4	1195,4	1232,6	123,4	67,5	29,7
7,00	-6,6	1117,7	1202,4	133,5	72,3	27,5	-10,5	1198,3	1240,6	133,2	100,43	20,2
8,00	-6,2	1117,3	1206,3	131,1	70,9	27,7	-10,3	1202,7	1246,1	127,8	98,66	20,4
9,00	-6,8	1131,1	1209,7	120,7	65,8	37,5	-11,0	1205,3	1249,0	127,9	69,7	39,6
10,00	-6,5	1134,1	1212,6	136,8	73,4	39,8	-11,9	1205,6	1252,3	147,4	81,8	46,1

ΔL – Lineární smrštění sintrovaného kaolinu z TDA křivky, T_i – Počáteční teplota dTDA píku.

T_m – Teplota dTDA píku, H – Výška dTDA píku.

w – Šířka dTDA píku, určená z rozdílu T_e a T_i , kde T_e je počáteční bod dTDA píku, tudíž $T_i + W = T_e$.

$w_{1/2}$ – Pološířka dDTA píku, ^(*)– Změna mechanismu slinování.

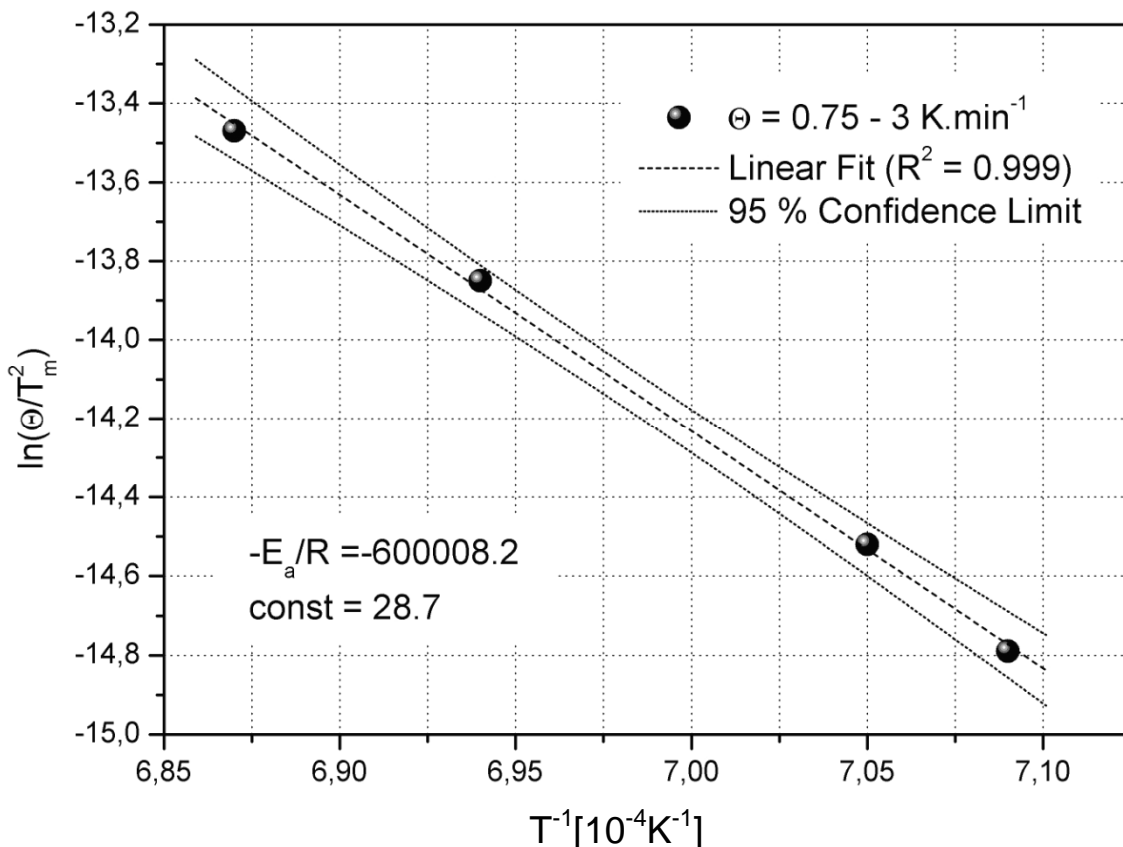
Z tab.4.9 lze pozorovat, že hodnoty T_i , T_m a H dTDA píku rostou se zvyšující se rychlostí ohřevu (Θ) jak u mullitu, tak cristobalitu. Se zvýšením rychlosti ohřevu roste lineární smrštění způsobené tvorbou cristobalitu (ΔL_c). Oba procesy se vzájemně ovlivňují. Počáteční teplota píku ($T_{i,m}$), teplota píku (T_m) a výška píku (H_m) mullitové fáze začíná klesat v okamžiku tvorby píku cristobalické fáze s počáteční teplotou ($T_{i,c}$).

4.3.3 Kinetika slinování

Z povahy slinování kaolinu (tab.4.9) lze interval rychlostí ohřevu rozdělit do tří částí. Pokud byla použita rychlost ohřevu do 3 °C·min⁻¹, pak se na dTDA křivce, neizotermní termodilatační analýzy, objevuje jediný pík, který přísluší formaci mullitu i cristobalitu. Jestliže použitá rychlost ohřevu byla vyšší, příslušné kinetické parametry krystalizace mullitu a cristobalitu lze na dTDA křivce pozorovat odděleně. Při použité rychlosti ohřevu vyšší, než 6 °C·min⁻¹, dochází ke změně mechanismu slinování.

4.3.3.1 Nízká rychlost ohřevu při studiu slinování

Zhutňování kaolinu, při použité rychlosti ohřevu do 3 °C·min⁻¹ neumožňuje přímé vyhodnocení kinetiky formace mullitu a cristobalitu pomocí $\rho(y)$ -iskonverzní metody nebo metody tzv. maximum rate či z Arrheniovy grafické závislosti. Je to z toho důvodu, že na dTDA křivce se nachází pouze jediný pík, který, jak již bylo zmíněno, přísluší krystalizaci mullitu a zároveň cristobalitu, a proto nelze dobře stanovit stupeň přeměny pro jednotlivé procesy. Pro vyhodnocení kinetiky při použité nízké rychlosti ohřevu lze však dobře uplatnit Kissingerovu metodu (rov.2.22).



obr.4.34: Znárodnění kinetiky slinování kaolinu při nízké rychlosti ohřevu pomocí Kissingerovy metody.

Na obr.4.34 je znázorněna Kissingerova grafická závislost členu $\ln(T_1^2/\Theta)$ na reciproké teplotě T_1^{-1} , která souvisí s krystalizací mulitu a cristobalitu. Aktivační energie byla stanovena ze směrnice závislosti ($-E_a/R$) a má hodnotu $490.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Předexponenciální faktor A byl určen z konstantního členu na hodnotu $1.91 \times 10^{18} \text{ s}^{-1}$. Další hodnoty aktivační energie, stanovené pomocí metod zmíněných v předchozím oddílu jsou uvedeny v tab. 4.10.

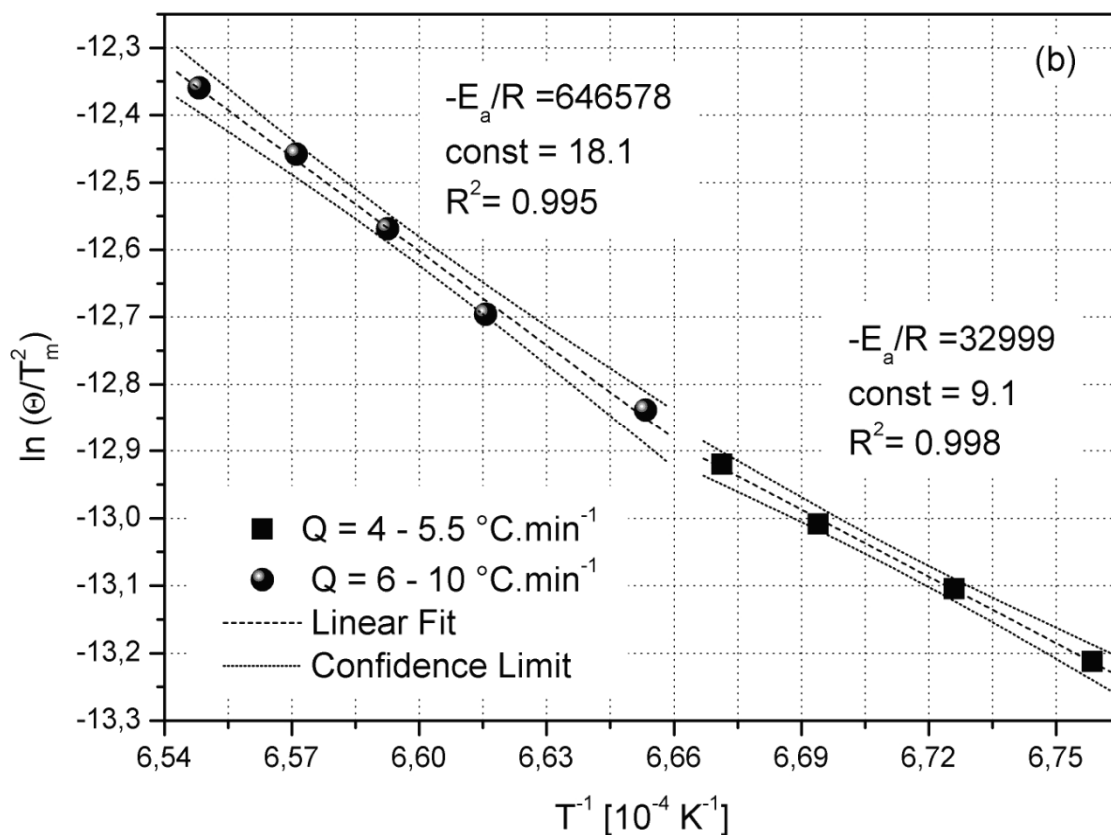
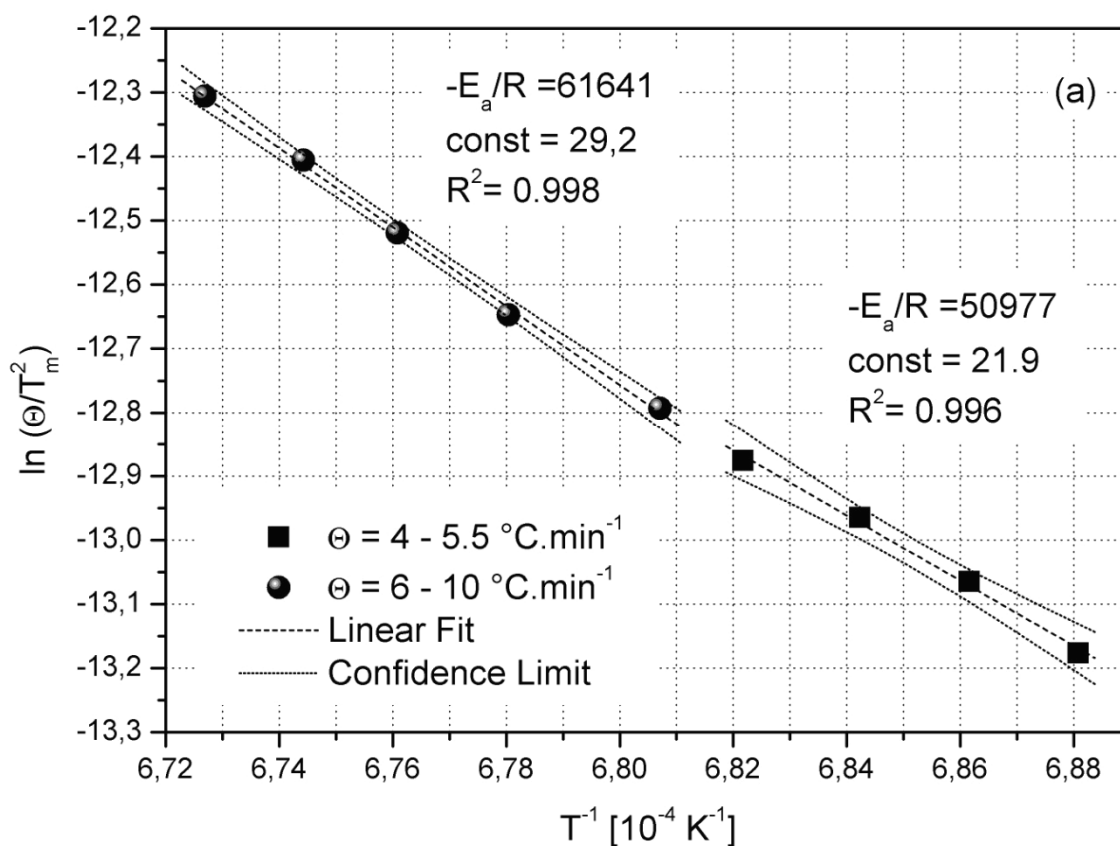
4.3.3.2 Slinování při rychlosti ohřevu $4 \leq \Theta \leq 5.5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Je zřejmé, že vyšší použitá rychlost ohřevu umožňuje od sebe rozdělit oba procesy, krystalizaci mulitu a cristobalitu. Na obr.4.35 (a) a (b) je zobrazeno vyhodnocení kinetických parametrů Kissingerovou metodou pro průběh krystalizace mulitu a cristobalitu.

Kinetické parametry byly určeny stejným způsobem, jako u slinování za nízké rychlosti ohřevu. Aktivační energie E_a tvorby mullitu a cristobalitu byla stanovena na $423,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a $274,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Frekvenční faktor A byla určen z konstantního členu, pro mulit má hodnotu $9.99 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ a pro cristobalit $1.75 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$.

4.3.3.3 Slinování při rychlosti ohřevu $6 \leq \Theta \leq 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Z termodynamické analýzy bylo vypořádováno, že mechanismus krystalizace mulitu a cristobalitu se mění, byla-li u vzorku použita rychlost ohřevu vyšší, než $6 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Na obr.4.35 (a) and (b) je vynesena Kissingerova závislost popisující tvorbu mulitu a cristobalitu při tepelné úpravě kaolinu. Aktivační energie E_a tvorby mulitu a cristobalitu byla stanovena na $512,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a $387,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Hodnota frekvenčního faktoru A stanovená z konstantního parametru činí pro mulit $1.71 \times 10^{19} \text{ s}^{-1}$ a pro cristobalit $2.11 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$.



obr.4.35: Znáznornění kinetiky slinování kaolinu (mullit (a) a cristobalit (b)) při střední a vysoké rychlosti ohřevu pomocí Kissingerovy metody.

4.3.3.4 Vyhodnocení kinetických paramterů

Z derivační křivky (dTDA) termodilatometrické analýzy byla vyhodnocena aktivační energie pomocí Kissingerovy rovnice (2.22) a několika dalších metod: Kissinger-Akahira-Sunose (rov.2.24), Chen's (rov.2.25), Tang's (rov.2.35), Flynn-Wall-Ozawa (rov.2.36), Starink (rov.2.37) popsaných v kapitole 2.1.2.3.

V tab. 4.10 jsou uvedeny výsledky kinetických parametrů stanovených z $p(y)$ -isokonverzních metod (2.24 - 2.28). Bylo dosaženo předpokládané shody hodnot aktivačních energií E_a získaných z rovnic 2.22, 2.24 a 2.25. Nicméně hodnoty aktivačních energií vypočtené z ostatních metod jsou také velmi podobné. Vyšší rozdíl byl pozorován u hodnot získaných méně přesnou FWO metodou.

tab. 4.10: Aktivační energie stanovené z nejběžněji používaných kinetických metod.

Metody použité pro výpočet E_A	$\Theta \leq 3 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$3 \geq \Theta \geq 5 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$		$\Theta \geq 6 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	
	mullit a cristobalit	mullit	cristobalit	mullit	cristobalit
Kissinger	490,0	423,8	274,4	512,5	387,3
KAS	490,0	423,8	274,4	512,5	387,3
Chen	490,0	423,8	274,4	512,5	387,3
Tang	492,2	425,1	275,7	513,8	388,6
FWO	488,5	426,0	284,4	510,6	392,1
Starik	490,5	424,5	275,1	513,1	387,9

4.3.4 Mechanismus slinování

Mechanismus krystalizace byl vyhodnocen z tvaru TDA píku. Parametry píku TA křivky umožňují stanovit hodnotu kinetického parametru (n), který souvisí s empirickým řádem reakce [18]. Exponent lze vypočítat z rovnice 4.19, která byla rovněž použita při stanovení mechanismu krystalizace spinelové fáze v oddílu 4.2.3 [103,109]:

$$4.19 \quad n = \frac{2.5 R T_m^2}{w_{1/2} E_a}$$

Na základě rostoucí asymetrie píku s klesající hodnotou exponentu n , Kissinger [18] navrhnul metodu pracující s indexem tvaru (tzv. shape index (SI)) TA křivky, který lze vystihnout následujícím tvarem:

$$4.20 \quad SI = \frac{(\partial^2 N / \partial t^2)_{T_1}}{(\partial^2 N / \partial t^2)_{T_2}}$$

kde N označuje hodnotu měřené vlastnosti, t je čas, T_1 a T_2 je první (čelní) a druhý (konečný) inflexní bod. Index tvaru je funkcí pouze řádu reakce. Hodnota kinetického parametru může být vypočtena z první [18] nebo druhé Kissingerovy aproximace [17].

$$4.21 \quad n_{K1} = 1.26 SI^{1/2}$$

$$4.22 \quad n_{K2} = 1.88 SI$$

Mechanismus slinování kaolinu byl vyšetřen využitím rovnic 4.19, 4.21 a 4.22. Stanovené hodnoty kinetického parametru n jsou uvedeny v tab.4.11. Exponent n zůstává konstantní během značné části probíhající reakce [18]. Je tedy zřejmé, že změna tohoto parametru signalizuje nastávající změnu mechanismu slinování na daném intervalu rychlosti ohřevu. Charakteristické hodnoty kinetického exponentu n jsou blíže uvedeny v další literatuře [103,110].

tab.4.11: Kinetické parametry mullitu a cristobalitu.

Θ [$^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$]	Mullit				Cristobalit			
	SI	n ¹⁾	n_{K1} ²⁾	n_{K2} ³⁾	SI	n	n_{K1} ²⁾	n_{K2} ³⁾
0,75	1,050	1,37	1,29	1,97	Rychlost ohřevu je nedostačující k rozeznání jednotlivých procesů, podílejících se na lineárním smrštění způsobeném tvorbou cristobalitu. Proto se data v levé části tabulky vztahují současně ke krystalizaci mullitu a cristobalitu.			
1,00	0,951	1,20	1,23	1,79				
2,00	1,130	1,10	1,34	2,06				
3,00	0,915	0,90	1,21	1,72				
4,00	1,016	0,89	1,27	1,91	1,473	2,21	1,53	2,77
4,50	0,962	0,90	1,24	1,81	1,771	2,62	1,68	3,33
5,00	0,867	0,94	1,17	1,63	2,055	2,50	1,81	3,86
5,50	0,782	0,99	1,11	1,47	2,157	2,41	1,85	4,06
6,00	0,760	0,81	1,10	1,43	2,607	1,68	2,03	4,90
7,00	0,641	0,81	1,01	1,21	2,383	1,49	1,94	4,48
8,00	0,623	0,89	0,99	1,17	2,359	1,49	1,94	4,43
9,00	0,608	0,87	0,98	1,14	2,138	1,67	1,84	4,02
10,00	0,712	0,84	1,06	1,34	1,938	1,70	1,75	3,64

¹⁾ Empirický kinetický řád vypočtený podle rov. 4.19.

²⁾ Empirický kinetický řád vypočtený podle rov. 4.21.

³⁾ Empirický kinetický řád vypočtený podle rov. 4.22.

Hodnoty kinetického parametru n vypočteného podle rovnic 4.19 a 4.21 jsou blízké hodnotě 1 a signalizují zhušťování dlouhých mullitových jehliček (srov.tab.4.4) na celém zkoumaném intervalu rychlosti ohřevu. Zatímco hodnoty parametru n získané z rov. 4.22 indikují, že se jedná o nukleaci na rozhraní nebo krystalizaci na rozhraní.

Při použité střední rychlosti ohřevu běží krystalizace cristobalitu nulovou nukleační rychlostí nebo dochází k poklesu nukleační rychlosti. Krystalizace na rozhraní nebo nukleace na rozhraní vyplývá z rov. 4.19 a 4.21 pro vzorek při použité vysoké rychlosti ohřevu. Zatímco z rov. 4.22 byly získány hodnoty $n > 4$ což naznačuje rostoucí nukleační rychlost.

Pozorované vzájemné ovlivňování mechanismu krystalizace mullitu a cristobalitu ukazuje, že hodnoty kinetických parametrů mullitu klesají s rostoucími hodnotami kinetických parametrů cristobalitu a s rychlostí ohřevu. To vyplývá z rov. 4.19 a 4.21 jako přímý důsledek vlivu rychlosti ohřevu na tvar TDA a dTDA křivky (tab.4.9).

4.3.5 Termodynamika procesu slinování

Kombinace Arrheniova zákona s Eyringovým, Werterovým nebo Zenerovým pravidlem související s teplotní závislostí rychlostní konstanty ($k(T)$), vytváří vzájemný vztah kinetických a termodynamických parametrů studovaného procesu [111]:

$$4.23 \quad k(T) = A \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] = \frac{k_B T}{h} \exp\left[\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right] \exp\left[-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right] = \nu \exp\left[-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right]$$

kde k_B , h a $\nu = k_B T/h$ jsou Boltzmannova, Plankova konstanta a vibrační frekvence. Termodynamické parametry aktivovaného komplexu, zahrnující Gibbsovu volnou energii (ΔG^\ddagger), entalpii (ΔH^\ddagger) a entropii (ΔS^\ddagger) studovaného procesu, byly spočteny z Eyringovy rovnice [14,111,112,113]:

$$4.24 \quad \Delta H^\# = E_{a,\alpha} - RT_\alpha$$

$$4.25 \quad \Delta S^\# = R \left[\ln \left(\frac{h A_\alpha}{k_B T_\alpha} \right) - 1 \right]$$

$$4.26 \quad \Delta G^\# = \Delta H^\# - T_\alpha \Delta S^\#$$

Uvedené parametry aktivovaného komplexu jsou často stanoveny pomocí teploty píku T_m , takže $\Delta G^\#$, $\Delta H^\#$ a $\Delta S^\#$ jsou vztaheny k největší rychlosti daného procesu [14].

Vztahy 4.24 - 4.26 umožňují stanovit hodnoty aktivační entalpie a entropie na daném intervalu rychlosti ohřevu. Vypočtené hodnoty $\Delta H^\#$ a $\Delta S^\#$ jsou funkcí T_α ($\alpha = 0.5$) a jsou ovlivněny použitou rychlostí ohřevu. V tab 4.12 lze pozorovat vliv rychlosti ohřevu na dané veličiny $\Delta H^\#$, $\Delta S^\#$ a $\Delta G^\#$.

tab 4.12: Termodynamika procesu slinování.

Θ [$^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$]	Fáze	$\Delta H^\#$	$\Delta G^\#$	$\Delta S^\#$	Phase	$\Delta H^\#$	$\Delta G^\#$	$\Delta S^\#$
		[$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]	[$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]	[$\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$]		[$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]	[$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]	[$\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$]
0,75	Mulit a Cristobalit	478,3	360,1	83,8	Rychlost ohřevu je nedostačující k rozeznání jednotlivých procesů, podílejících se na lineárním smrštění způsobeném tvorbou cristobalitu. Proto se data v levé části tabulky vztahují současně ke krystalizaci mulitu a cristobalitu.			
1,0		478,2	359,3	83,8				
2,0		478,0	357,4	83,6				
3,0		477,9	356,2	83,6				
4,5	Mulit	411,7	353,7	39,9	Cristobalit	262,1	366,2	-70,4
4,0		411,7	353,6	39,9		262,0	366,8	-70,5
5,0		411,7	353,4	39,8		261,9	367,3	-70,5
5,5		411,6	353,3	39,8		261,9	367,6	-70,5
6,0	Mulit	500,3	350,8	101,7	Cristobalit	374,8	363,4	7,5
7,0		500,2	350,3	101,7		374,7	363,4	7,5
8,0		500,2	349,9	101,7		374,6	363,3	7,5
9,0		500,2	349,5	101,7		374,6	363,3	7,4
10,0		500,1	349,1	101,6		374,6	363,2	7,4

Z tab 4.12 je zřejmé, že při použité střední rychlosti ohřevu, během formace cristobalitu, dochází k poklesu entropie aktivovaného komplexu ($\Delta S^\# < 0$), zatímco při vysoké rychlosti ohřevu entropie roste, tvoří se tak více neuspořádaný systém ($\Delta S^\# > 0$). Tyto údaje poskytují termodynamické vysvětlení, že intenzita píku cristobalitu s rostoucí rychlostí ohřevu roste.

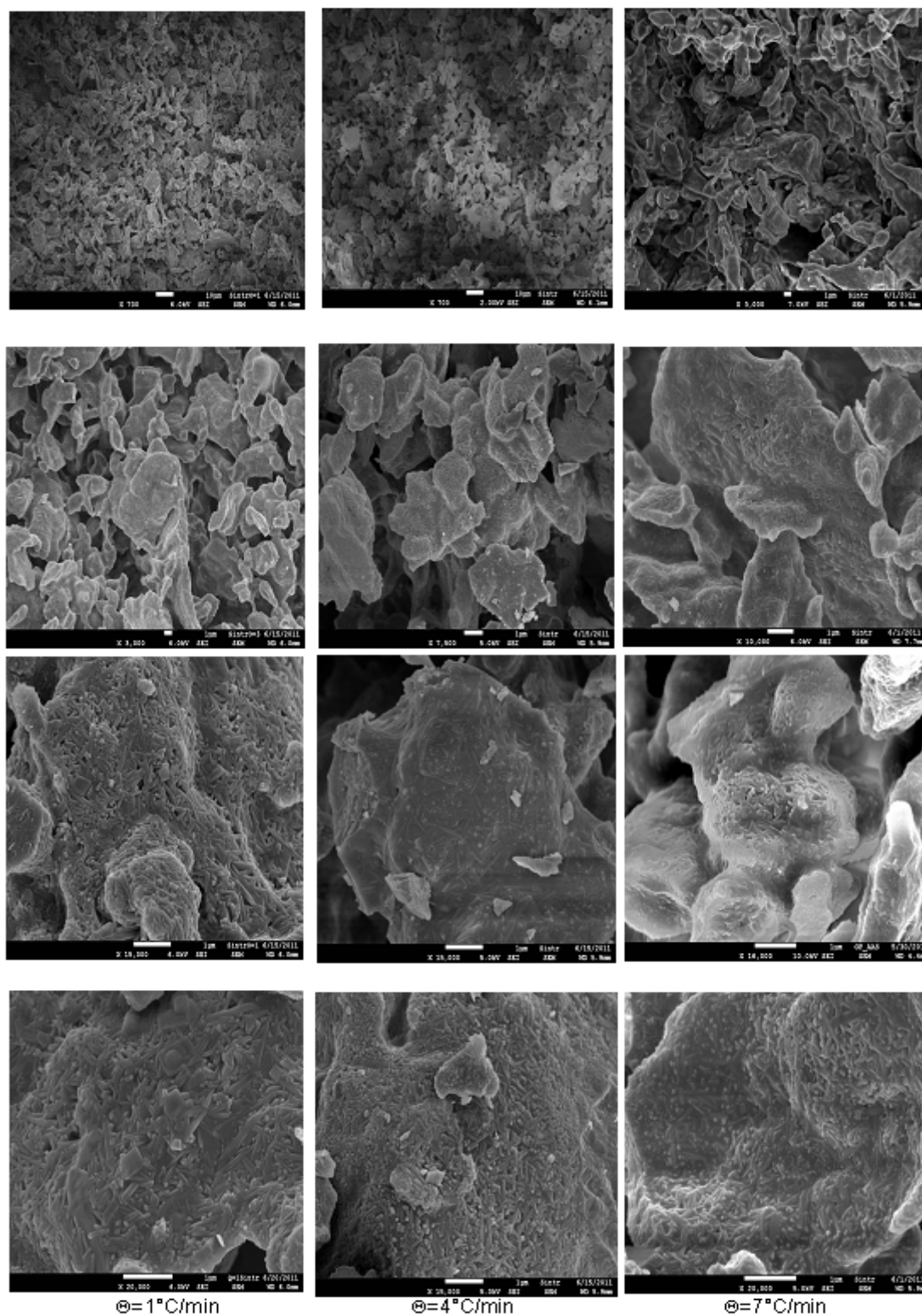
Tvorba více stabilního aktivovaného komplexu s rostoucí hodnotou Θ souvisí s pozorovaným poklesem množství cristobalitu ve slinutém vzorku, které je popsáno v následující kapitole.

4.3.6 Analýza slinutého kaolinu

4.3.6.1 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Pomocí elektronového mikroskopu JEOL JSM-7600F byly sledovány změny odehrávající se v povrchové struktuře materiálu při tepelné úpravě Sedleckého kaolinu la. Přiložené fotografie dokumentují vzhled tří vzorků po tepelné úpravě s použitou modelovou rychlostí ohřevu Θ 1, 4 a 7 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Obecně platí, že při větší rychlosti ohřevu vznikají větší teplotní gradienty a daný efekt se posouvá k vyšším teplotám. Reakce má celkově ostřejší průběh, protože ohřev vzorku není pozvolný.

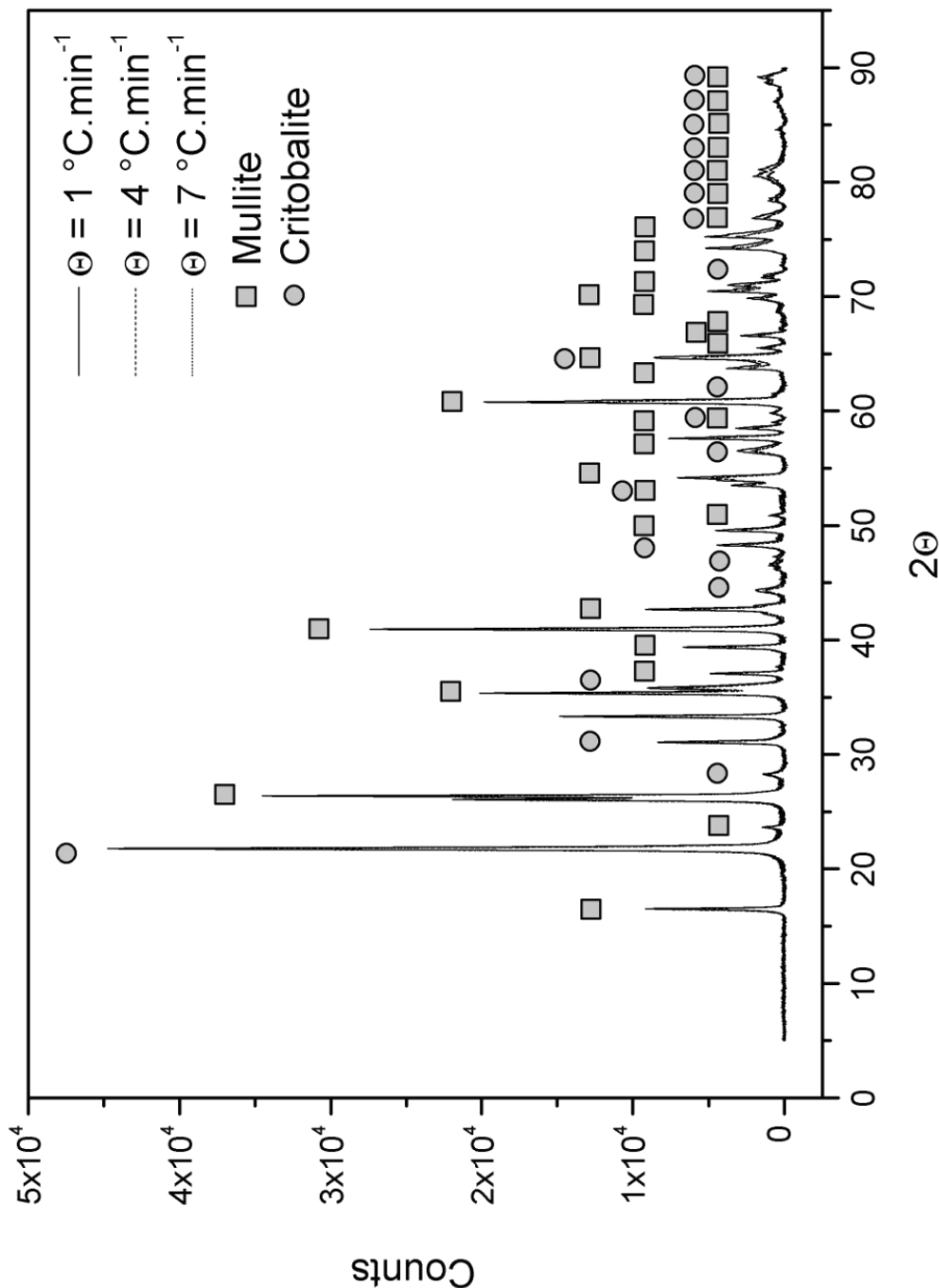


obr.4.36: Mikrostruktura kaolinu při kalcinaci s použitou rychlostí ohřevu $\Theta = 1, 4 \text{ a } 7^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

Z povrchové morfologie suroviny je patrné, že produkty po sintraci kaolinu zaujímají destičkový tvar. Na obrázcích lze při větším zvětšení pozorovat nepravidelně uspořádané útvary ve formě drobných jehliček krystalů mulitu. Mullitické krystalky zaujímají nepravidelnou orientaci které pevně drží pohromadě na porušených rovinách vzorku.

4.3.6.2 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

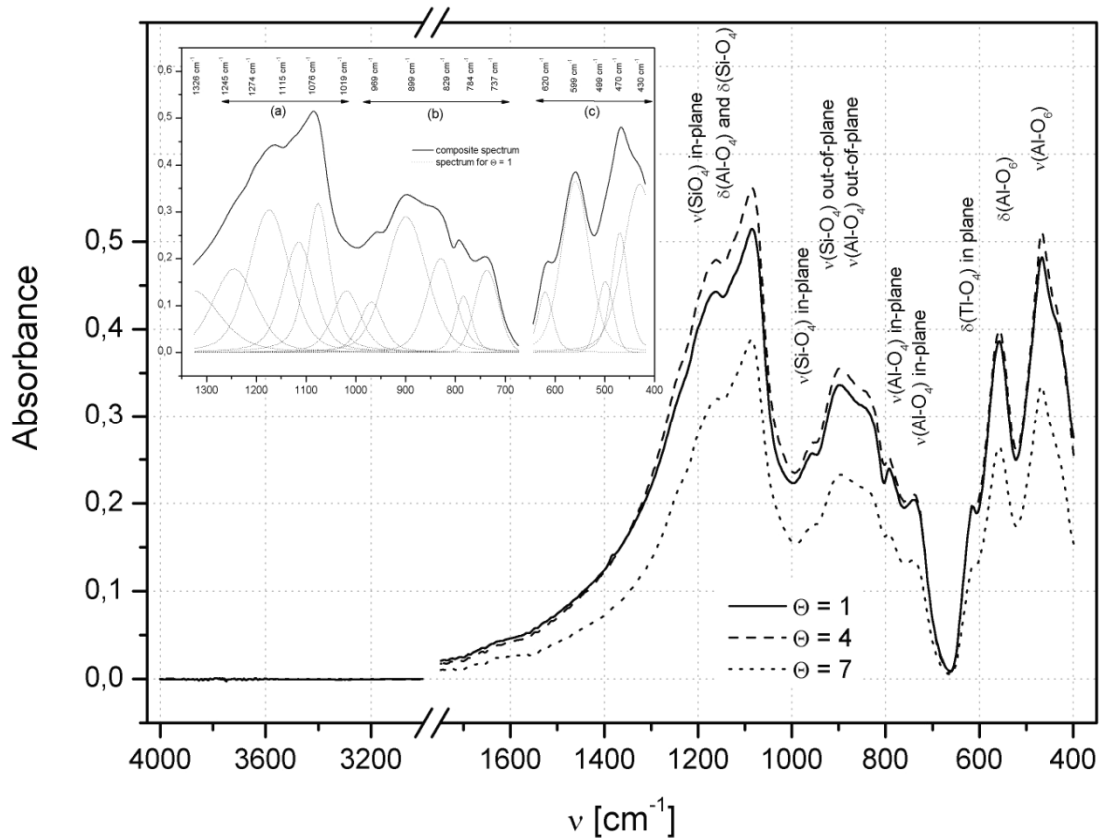
Prášková rentgenová difrakční analýza byla použita k identifikaci množství mulitové a cristobalitické fáze po sintraci kaolinu. Na obr.4.37 je zobrazena difrakční analýza vzorků kaolinu, které byly zahřívány rychlostí ohřevu 1, 4 a 7 °C·min⁻¹. Pomocí XRD analýzy bylo zjištěno, že po sintraci vzorek obsahuje asi 80 hmot. % mulitové fáze a cca 20 hmot. % cristobalitu. Pozorovaný pokles intenzity difrakční čáry cristobalitu naznačuje, že obsah cristobalitu, který se formuje z amorfni fáze, s rostoucí rychlosti ohřevu klesá.



obr.4.37:XRD analýza slinutého Sedleckého kaolinu Ia.

4.3.6.3 Infračervená spektroskopie (FT-IR)

Na obr.4.38 je uvedeno spektrum vzorků sintrovaných na požadovanou teplotu rychlostí ohřevu 1, 4 a 7 °C · min⁻¹, která způsobuje odlišný mechanismus slinování keramické suroviny. Vlastnosti spektra týkající se mulitové fáze jsou vyhodnocena na základě prací MacKenzieho [114] a Volla [115]. Pásky cristobalitu byly určeny pomocí práce K.S. Finnieho a kol. [116] a pomocí knihovny spekter. Ve střední IČ oblasti na intervalu 1400 to 400 cm⁻¹ bylo spektrum upraveno, aby bylo možné rozlišit všechny překrývající se procesy.



obr.4.38: Infračervené spektrum slinutého kaolinu s Gauss/Lorentzovou aproximací.

Infračervené spektrum mulitu se skládá ze tří pásových skupin označených *a*, *b* a *c*, které se nachází v oblasti 1200 – 1100, 1000 – 700 a 650 – 400 cm⁻¹ [115,117].

Relativní intenzita pásky cristobalitu při vlnové délce 614 cm⁻¹ je 0,382 pro $\Theta = 1$ °C · min⁻¹, 0,358 pro $\Theta = 4$ °C · min⁻¹ a 0,334 pro $\Theta = 7$ °C · min⁻¹, intenzita pásky s rostoucí rychlostí ohřevu klesá. Výsledky infračervené spektroskopie ukazují, že s rostoucí rychlostí ohřevu klesá množství cristobalitu ve vzorku.

5 ZÁVĚR

Tato práce a její výsledky podávají ucelený přehled o problematice kinetiky a mechanismu procesů spojených s tepelnou úpravou jílové suroviny kaolinu, který takto v literatuře ještě není souhrnně podán. Popisuje metody vyhodnocení jednotlivých procesů nastávajících při zahřívání kaolinu, které mohou být použity i pro další keramické suroviny. Takovýto popis keramické suroviny může pomoci řešit některé technologické problémy v aplikační sféře, ale může i přispět k rozvoji nových materiálů se žádanými vlastnostmi.

Experimentální část se nejdříve zaměřuje na dehydroxylaci kaolinitu, pak se zabývá studiem krystalizace spinelové fáze a na závěr se věnuje kinetice a mechanismu slinování Sedleckého kaolinu la.

Tepelné přeměny kaolinitu byly studovány s použitím termoanalytických metod a metod strukturní analýzy, jejich přehled je uveden v kapitole 3.

Pomocí EGA analýzy se podařilo určit plynné složky a chemické složení plyných směsí vznikajících při tepelném rozkladu kaolinu. Takto byly získány další významné informace o chování zkoumané suroviny. EGA analýza kaolinu byla provedena za neizotermních podmínek. Bylo zjištěno, že vyhořívání organických látek na průběh dehydroxylace kaolinu nemá žádný vliv. Je to díky malému množství organických sloučenin, které jsou přítomny v surovině. Naopak tvorba vodní páry spojená s dehydroxylací kaolinitu zpomaluje vyhořívání organických sloučenin ve vzorku. Pomocí EGA analýzy byl stanovený reakční mechanismus a příslušné kinetické parametry (aktivační energie E_A a předexponenciální faktor A) dehydroxylace kaolinitu. Bylo zjištěno, že dehydroxylace kaolinitu je řízena reakcí třetího řádu a hodnoty aktivační energie a frekvenčního faktoru činí $242 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a $2.21 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. Správnost údajů byla ověřena pomocí termogravimetrické analýzy, kde aktivační energie a předexponenciální faktor byly stanoveny na $239 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ a $8.55 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. Naměřené výsledky aktivační energie byly porovnány s hodnotami, které uvádí literatura (od 140 do $250 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) a nacházejí se tedy v tomto intervalu.

Dále bylo zjištěno, že mechanické zpracování (mletí) kaolinu má značný vliv na průběh dehydroxylace jílové suroviny. Tento jev je odvozený především od změn ve stupni uspořádanosti struktury, který se probíhající delaminací snižuje. Rozbor provedený na vzorcích, vystavených různé době mletí (od 0 min do 180 min) ukazuje, že aktivační energie dehydroxylace s časem mletí klesá exponenciálně. Aktivační energie kaolinitu s uspořádanou strukturou (čas mletí 0 min) činí $216,17 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ u kaolinitu mletého 180 min byla stanovena aktivační energie na hodnotu $76,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Změny ve strukturním uspořádání byly dobře pozorovány a určeny pomocí infračervené spektroskopie, ze které byl zjištěn vzájemný vztah mezi pozicí spektrálního pásu, aktivační energií a dehydroxylací.

Průběh krystalizace defektního spinelu (Al-Si spinelové fáze) z kalcinovaného kaolinu byl sledován pomocí infračervené spektroskopie, skenovací elektronové mikroskopie, termické analýzy (simultánní TG-DTA, TDA) a diferenční kompenzační kalorimetrie.

Pro vlastní studium krystalizace Al-Si spinelové fáze byla nejdříve využita infračervená spektroskopie. Vzniku Al-Si spinelu ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$) předchází postupné odstranění reziduálních hydroxylových skupin probíhající do teploty $900 \text{ }^\circ\text{C}$. V infra červeném spektru lze zachytit rostoucí vlnčet valenčních i deformačních vibrací siloxanového můstku. Po vymizení reziduálních OH skupin se v závislosti vlnčtu maxima pásu na teplotě kalcinace objeví zlom. K dalšímu nárůstu vlnčtu maxima stretchingu $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ vazby pak dochází při krystalizaci Al-Si spinelu.

Pro určení povrchové morfologie spinelové fáze byla použita skenovací elektronová mikroskopie. Z výsledků analýzy lze usuzovat, že produkty rozkladu si zachovávají pseudomorfní tvary původních agregátů kaolinitu, jedná se o tzv. topotaxi.

Simultánní TG-DTA analýzou byla objasněna kinetika krystalizace kubické fáze. Teplota píku na DTA křivce, při krystalizaci spinelu vzrostla z výchozí teploty 1220,5 K při rychlosti ohřevu Θ 1 K·min⁻¹ na teplotu 1274,7 K při rychlosti ohřevu Θ 40 K·min⁻¹. Teplotní rozdíl činí 54,2 K. Aktivační energie tohoto procesu byla stanovena na E_A 856 ± 2 kJ·mol⁻¹. Z průměrné hodnoty Avramiho parametru (3,08±0,03) lze usuzovat, že se jedná o okamžitou objemovou nukleaci spinelové fáze a následný trojrozměrný růst nukleí. Růst nukleí je řízen rychlostí reakce na fázovém rozhraní. Závislost teploty píku T_p na rychlosti ohřevu Θ naznačuje, že rychlost procesu klesá s rostoucí hodnotou rychlosti ohřevu.

Pro ověření získané hodnoty aktivační energie vzniku kubické fáze s defektní spinelovou strukturou byly použity výsledky termodilatometrické analýzy (TDA). Termodilatometricky stanovená hodnota zdánlivé aktivační energie krystalizace defektního spinelu tedy činí 951,20 ± 0,01 kJ·mol⁻¹.

DSC analýza na termickém analyzátoru byla využita k určení stupně konverze vzorků zahříváných na danou teplotu. Vlastnosti spektra byly charakterizovány ve střední infračervené oblasti jako funkce stupně přeměny získané z DSC analýzy.

Spojitosť mezi vlastnostmi pásu a stupněm přeměny vzorku je mnohem zřetelnější, než závislost stupně konverze na teplotě. Povaha infračerveného spektra signalizuje nárůst Al atomů uspořádaných do oktaedrické sítě během přeměny metakaolinitu na spinelovou fázi. Al ionty obsazují tetraedrální i oktaedrální místa, tento jev signalizuje tvorbu defektní spinelové struktury. Poměr intenzity pásů příslušejících stretchingu tetraedru (AlO₄)⁵⁻ a oktaedru (AlO₆)⁹⁻ exponenciálně klesá s rostoucím stupněm konverze vzorku. Intenzita asymetrického stretchingu pásu ≡Si-O-Si≡ vazby v tetraedru (SiO₄)⁴⁻ roste v důsledku tvorby amorfního SiO₂. Poměr intenzity asymetrického stretchingu vazeb ≡Si-O-Al= a ≡Si-O-Si≡ ukazuje růst vazeb ≡Si-O-Si≡ během přeměny metakaolinitu na spinelovou strukturu.

Závěrečná kapitola experimentální části se věnovala kinetice slinování Sedleckého kaolinu Ia. Pro toto studium byla využita žárová mikroskopie, termodilatometrická analýza, infračervená mikroskopie, elektronová mikroskopie a rentgenová analýza.

Pomocí žárové mikroskopie byly získány informace o tvarových, rozměrových změnách a stupni sintrace Sedleckého kaolinu Ia při jeho tepelné úpravě.

Termodilatometrická analýza (TDA) za neizotermních podmínek, která se využívá zejména pro sledování rozměrových změn (smrštění nebo rozpínání) vzorku při jeho zahřívání konstantní rychlostí byla použita k objasnění kinetiky a mechanismu slinování Sedleckého kaolinu. Bylo zjištěno, že chování kaolinového prášku při slinování za použité konstantní rychlosti ohřevu (CRH), kinetika a mechanismus nastalých procesů jsou významně ovlivněny použitou rychlostí ohřevu. Studovaná oblast rychlosti ohřevu od 0,75 do 10 °C·min⁻¹ byla rozdělena do tří částí. Hodnoty aktivační energie byly stanoveny pomocí Kissingerovy rovnice a ověřeny za použití několika $p(y)$ -isokonverzních metod.

V prvním intervalu, při použité rychlosti ohřevu $\Theta \leq 3$ °C·min⁻¹ se na dTDA křivce ukazuje pouze jeden pík, který přísluší krystalizaci mulitové a zároveň cristobalitické fázi. Z toho důvodu se hodnota aktivační energie 490,0 kJ·mol⁻¹ stanovená z Kissingerovy grafické závislosti vztahuje k oběma procesům. Na druhém interval rychlosti ohřevu Θ od 4 do 5,5 °C·min⁻¹ se na dTDA křivce objevují dva píky, ze kterých lze dobře určit kinetiku obou procesů odděleně. Aktivační energie tvorby mulitu a cristobalitu byla stanovena

na hodnoty 423,8 a 274,4 kJ·mol⁻¹. Na třetím interval rychlosti ohřevu Θ od 6 do 10 °C·min⁻¹ byly pro krystalizaci mulitu a cristobalitu z Kissingerovy grafické závislosti stanovené hodnoty aktivační energie 512,5 a 387,9 kJ·mol⁻¹. Bylo zjištěno, že při použité vysoké rychlosti ohřevu dochází ke změně mechanismu slinování.

Na slinutých vzorcích pak byly provedeny analýzy pomocí technik SEM, XRD a IČ. Prášková rentgenová difrakční analýza byla použita k identifikaci množství mulitové a cristobalitické fáze po sintraci kaolinu. Bylo zjištěno, že po sintraci vzorek obsahuje asi 80 hmot. % mulitové fáze a cca 20 hmot. % cristobalitu. Z IČ analýzy bylo zjištěno, že relativní intenzita pásů cristobalitu při vlnové délce 614 cm⁻¹ s rostoucí rychlostí ohřevu klesá. Na snímcích pořízených z elektronového mikroskopu se objevují mulitické krystalky ve formě drobných jehliček, které zaujímají nepravidelnou orientaci na porušených rovinách vzorku. Celkově analýza kaolinu po jeho slinování potvrdila, že s rostoucí rychlostí ohřevu klesá množství cristobalitu tvořeného z amorfni fáze ve slinuté keramice.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

TG	termogravimetrie
DTA	diferenční termická analýza
FT-IR	infračervená spektroskopie
k	rychlostní konstanta
t	čas
F1	nukleace nové fáze
D4	ustálená difúze kulovou slupkou
R3	reakce na fázovém rozhraní
D	koeficient determinace
KJMA	Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami rovnice
n	Avramiho exponent
E_{ef} , E_A	efektivní aktivační energie
A	frekvenčního faktor
R	plynová konstanta
CVD	chemická depozice v parní fázi
r	Avramiho exponent
α , y	stupeň přeměny
E_N	Nukleací energie
E_G	energie růstu nukleí
E_D	difúzní energie
Y	Y_2O_3
kt	kilotuna
AIPEA	Association Internationale Pour l'Étude des Argiles
CMS	Clay Minerale Society
EGA	termická analýza s detekcí uvolněných plynů
KJ	kaolin pro výrobu porcelánu a jemné keramiky
KK	kaolin pro keramický průmysl
KP	kaolin pro papírenský průmysl
KT	kaolin titaničitý
KZ	kaolin živcový
Θ	rychlost ohřevu
T_p	teplota maxima píku
v_{max}	vlnočet maxima
v_{as}	antisymetrická valenční vibrace
v_2	symetrická valenční vibrace
l_1	počáteční délka vzorku
l_2	délka vzorku při určité teplotě
TDA	termodilatometrie
HDP	hrubý domácí produkt
Θ	Braggův úhel
λ	vlnová délka
d	mezirovinná vzdálenost krystalu
n	číslo reprezentující řád difrakce
XRD	rentgenová difrakční analýza
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
IČ	Infračervená spektroskopie

DSC	diferenční kompenzační kalorimetrie
R^2	regresní koeficient
α	koeficient roztažnosti
I_T	oblast píku integrovaná od počátku do teploty T
I_P	celková oblast pod píkem
CRH	constant heating rate
$p(y)$	teplotní integrál
KAS	Kissinger-Akahira-Sunose rovnice
FWO	Flynn-Wall-Ozavova metoda
ε	lineární smrštění
ΔL	změna délky
L_0	počáteční délka
L_∞	konečná délka
HI	Hinckleyho index
AGFI	Aparicio-Galán-Ferrell index
WIRI	weight intensity ration index
SS	měrný povrch
d_{50}	medián velikosti částic
O_{ap}	apikální kyslík
$\frac{I_{\theta}^r}{I_H^r}$	relativní intenzita

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] European Construction Forum : Building prosperity for the future of Europe: The crucial role of the construction sector. *EUROPEAN CONSTRUCTION FORUM* [online]. 17/11/2010, 2010 [cit. 2011-07-14]. Dostupný z WWW: <www.ecf.be>.
- [2] Lutgens, Frederick K. and Tarbuck, Edward J.: *Essentials of Geology*, 7th Ed., Prentice Hall, 2000.
- [3] V. Hanykýř, J. Kutzendörfer: *Technologie keramiky*. Vega s.r.o. 2002
- [4] J. Konta: Clay and man: Clay raw material in the service of man. *Applied Clay Science* 10 (1995) 275-335.
- [5] H.H. Murray: Traditional and new application for kaolin, smectite and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science* 17 (2000) 207-221.
- [6] Z. Weis, M. Kužvart: *Jílové minerály, jejich nanostruktura a využití*, vydala: Univerzita Karlova v Praze, nakladatelství Karolinum, Praha 2005.
- [7] V. Šatava: *Fyzikální chemie silikátů II.*, VŠCHT V Čs. redakci VN MON, Praha 1987.
- [8] J. Hlaváč: *Základy technologie silikátů*, SNTL - Nakladatelství technické literatury, Praha 1988.
- [9] V. Šatava: *Fyzikální chemie silikátů I*, VŠCHT Praha 1991.
- [10] J. Šesták: *Thermophysical properties of solids. Their measurement and theoretical thermal analysis (Comprehensive analytical chemistry)*. Elsevier Science (1984), ISBN-10: 0-444-99653-2.
- [11] J. Šesták, G. Berggren: Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures. *Thermochimica Acta* 3 (1971) 1.
- [12] P. Ptáček, D. Kubátová, J. Havlica, J. Brandštetr, F. Šoukal, T. Opravil: Isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite: The thermogravimetric study. *Thermochimica Acta* 501 (2010) 24-29.
- [13] J. Farjas, P. Poura: Modification of the Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami rate equation for non-isothermal experiments and its analytical solution. *Acta Materialia* 54 (2006) 5573-5579.
- [14] L. Vlaev, N. Nedelchev, K. Gyurova, M. Zagorcheva: A comparative study of non-isothermal kinetics of decomposition of calcium oxalate monohydrate. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 81 (2008) 253-262.
- [15] M. Wuttig: *Rewritable DVDs Based on Phase Change Materials in Waser, R. (editor), Nanoelectronics and Information Technology*, Wiley-VCH (2003)
- [16] B. Kratochvíl, V. Švorčík, D. Vojtěch: *Úvod do studia materiálů*, VŠCHT Praha 2005.
- [17] A.W. Coats, J.P. Redfern: Kinetic parameters from thermogravimetric data, *Nature* 201 (1964) 68-69.
- [18] H.E. Kissinger: Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, *Analytical chemistry* 29 (1957) 1702-1706.
- [19] B. Janković: Kinetic analysis of the nonisothermal decomposition of potassium metabisulfate using model-fitting and isoconversional (model-free) methods. *Chemical Engineering Journal* 139 (2008) 128-135.
- [20] M.J. Starink: The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods, *Thermochimica Acta* 404 (2003) 163-176.
- [21] O. Bianchi, R.V.B. Oliveira, R. Fiorio, J.De.N. Martins, A.J. Zattera, L.B. Canto: Assessment of Avrami, Ozawa and Avrami-Ozawa equations for determination of EVA crosslinking kinetics from DSC measurements. *Polymer testing* 27 (2008) 722-729.

- [22] C.D. Doyle: Kinetic analysis of thermogravimetric data. *Journal of Applied Polymer Science* 5 (1961) 285–292.
- [23] C.D. Doyle: Series approximations to the equation of thermogravimetric data. *Nature* 207 (1965) 290.
- [24] V.M. Gorbachev: To the problem of applying the equation of Kolmogorov, Erofeev, Kazeev, Avrami and Mampel to the kinetics of non-isothermal transformations. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 13 (2005) 509-514.
- [25] M. Balarin: Improved approximations of the exponential integral in tempering kinetics. *Journal of Thermal Analysis* 12 (1977) 169-177.
- [26] G.I. Senum, R.T. Yang: Rational approximations of the integral of the Arrhenius function. *Journal of Thermal Analysis* 11 (1977) 445-447.
- [27] B. Janković: Kinetic analysis of the nonisothermal decomposition of potassium metabisulfate using model-fitting and isoconversional (model-free) methods, *Chemical Engineering Journal* 139 (2008) 128-135.
- [28] J.D. Sewry, M.E. Brown: „Model-free“ kinetic analysis, *Thermochimica Acta* 390 (2002) 217-225.
- [29] T. Akahira, T. Sunose: Joint convention of four electrical institutes, *Res. Rep. Chiba Inst. Technol.* 16 (1971) 22–31.
- [30] M.J. Starink: The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods, *Thermochimica Acta* 404 (2003) 163–176.
- [31] Chen, H.: A method for evaluating viscosities of metallic glasses from the rates of thermal transformations, *Journal of Non-Crystal. Solids* 1978, 27, 257–263.
- [32] A. Karamanov, M. Pelino: Sinter-crystallization in the diopside–albite system: Part II. Kinetics of crystallization and sintering, *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 2519-2526.
- [33] W. Tang, Y. Liu, H. Zhang, C. Wang: New approximate formula for Arrhenius temperature integral, *Thermochimica Acta* 408 (2003) 39-43.
- [34] J.H. Flynn, L.A. Wall: A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* 4 (1966) 323-328
- [35] T. Ozawa: A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 38 (1965) 1181-1186.
- [36] C.D. Doyle, Series approximations to the equation of thermogravimetric data, *Nature* 207 (1965) 290.
- [37] J.H. Flynn: The isoconversional method for determination of energy of activation at constant heating rates - Corrections for the Doyle approximation, *Journal of Thermal Analysis* 27 (1983) 95-102.
- [38] Dostupné z www.vscht.cz/sil/download/mineralogie_a_suroviny.ppt
- [39] J. Wittke, Dostupné z <http://www4.nau.edu/meteorite/Meteorite/Book-GlossaryP.html>. Poslední úpravy 08/06/2009.
- [40] B. Kratochvíl: Chemie a fyzika pevných látek, VŠCHT Praha 1994.
- [41] T. Kasík: Nové povrchy minerálních fází a jejich vliv na dynamiku rozpouštění. Bakalářská práce, Ústav geologických věd, Masarykova Univerzita, Brno 2009.
- [42] Z. Šauman: Maltoviny I, vydalo VUT v Brně, PC-DIR, spol s.r.o. – Nakladatelství, Brno 1993.
- [43] J. Jirásek, M. Vavro: Nerostné suroviny a jejich využití. Ostrava: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2008. ISBN 978-80-248-1378-3.

- [44] F. Škvára: Technologie anorganických pojiv II – Užití maltovin, koroze cementu, VŠCHT Praha 1995.
- [45] J. Starý: Keramické suroviny (kaolin, jíly, bentonity, živce a křemenné písky) ČR. Sborník konference Suroviny 2010, Praha 2010.
- [46] V. Vávra, Z. Losos: Učebnice mineralogie pro bakalářské studium PŘF MU. Brno (2006). Dostupné z <http://www.sci.muni.cz/mineralogie/index.htm>
- [47] M. Dudek 2006 Dostupné z <http://www.minerality.net/silikaty.php>
- [48] *Přehled minerálů a hornin* [online]. 2007 [cit. 2011-01-20]. Silikáty. Dostupné z WWW: <<http://is.muni.cz/elportal/estud/pedf/js07/minerality/materialy/minerality/silikaty.html>>.
- [49] M. Chvátal: Úvod do systematické mineralogie, první vydání, vydal: Silikátový svaz, Praha 2005.
- [50] H. Benešová, P. Volfová, M. Pavlíková: Stanovení pucolánové aktivity alternativních silikátových pojiv. Seminář METAKAOLIN Brno, 2010.
- [51] *Maps of World.com* [online]. c2009 [cit. 2011-01-20]. World Kaolin Producers. Dostupné z WWW: <[://www.mapsofworld.com/minerals/world-kaolin-producers.html](http://www.mapsofworld.com/minerals/world-kaolin-producers.html)>.
- [52] M. S. Prasad, K. J. Reid, H. H. Murray: Kaolin: processing, properties and applications. *Applied Clay Science* 6 (1991) 87-119.
- [53] J. Starý, P. Kavina, M. Vaněček, I. Sitenský, J. Kotková, T. Nekutová: Surovinové zdroje České republiky, Nerostné suroviny (stav 2007), ročenka 2008. Ministerstvo životního prostředí, České geologická služba – Geofond.
- [54] R.M.T. Sánchez, E.I. Basaldella, J.F. Marco, The Effect of Thermal and Mechanical Treatments on Kaolinite: Characterization by XPS and IEP Measurements, *Journal of Colloid and Interface Science* 215 (1999) 339–344.
- [55] I. Štubňa, G. Varga, A. Trník: Investigation of kaolinite dehydroxylations is still interesting, Physics Department, Constantine the Philosopher University
- [56] R. L. Frost, A. M. Vassalo: The dehydroxylation of the kaolinite clay minerals using infrared emission spectroscopy. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 44, No. 5, (1996) 635-651.
- [57] K. Heide, M. Földvari: High temperature mass spectrometric gas-release studies of kaolinite $Al_2[Si_2O_5(OH)_4]$ decomposition. *Thermochimica Acta* 446 (2006) 106–112.
- [58] J. Hindar, J.L. Holm, J. Lindemann, J. Lønvik: Investigation of Some Kaolines by Simultaneous DTA/TG and Thermosonimetry. *Thermal Analysis ICTA* 80, vol. II, Birkhäuser Verlag, Basel, (1980) 313–318.
- [59] Y. Deng, G. Norman White, J. B. Dixon: Effect of Structural Stress on the Intercalation Rate of Kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science* 250 (2002) 379–393.
- [60] O. Castelein, B. Soulestin, J.P. Bonnet, P. Blanchart, The influence of rating rate on the thermal behaviour and mullite formation from a kaolin raw material, *Ceramic International* 27 (2001) 517-522.
- [61] Y.-F. Chen, M.-Ch. Wang, M.-H. Hon, Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 2389–2397.
- [62] R.L. Frost, E. Horváth, É. Makó, J. Kristóf, Á. Rédey, Slow transformation of mechanically dehydroxylated kaolinite to kaolinite-an aged mechanochemically activated formamide-intercalated kaolinite study, *Thermochimica Acta* 408 (2003) 103–113.
- [63] J. Dubois, M. Murat, A. Amroune, X. Carbonneau, R. Gardon: High-temperature transformation in kaolinite: the role of the crystallinity and of the firing atmosphere, *Applied Clay Science* 10 (1995) 187-198.
- [64] Ch. Bich, J. Ambroise, J. Péra: Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin, *Applied Clay Science* 44 (2009) 194-200.

- [65] G. Kakali, T. Perraki, S. Tsvilis, E. Badogiannis: Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity, *Applied Clay Science* 20 (2001) 73-80.
- [66] C. Vizcayno, R. Castelló, I. Ranz, B. Calvo: Some physico-chemical alterations caused by mechanochemical treatments in kaolinites of different structural order, *Thermochimica Acta* 428 (2005) 173-183.
- [67] E. Horváth, R.L. Frost, É. Makó, J. Krstóf, T. Cseh: Thermal treatment of mechanochemically activated kaolinite, *Thermochimica Acta* 404 (2003) 227-234.
- [68] F. Franco, L.A.P. érez-Maqueda, J.L. Pérez-Rodríguez: The effect of ultrasound on the particle size and structural disorder of a well-ordered kaolinite, *Journal of Colloid and Interface Science* 274 (2004) 107–117.
- [69] J.A. Pask, A.P. Tomsia: Formation of mullite from sol-gel mixtures and kaolinite, *Journal of the American Ceramic Society* 74 (1991) 2367-2373.
- [70] P. Ptáček, F. Šoukal, T. Opravil, M. Nosková, J. Havlica, J. Brandštetr: Mid-infrared spectroscopic study of crystallization of cubic spinel phase from metakaolin. *Journal of Solid State Chemistry* 184 (2011) 2661-2667.
- [71] V. Balek, M. Murat, The emanation thermal analysis of kaolinite clay minerals, *Thermochimica Acta* 282–283 (1996) 385–397.
- [72] A.K. Chakraborty: DTA study of preheated kaolinite in the mullite formation region, *Thermochimica Acta* 398 (2003) 203–209.
- [73] J. Temuujin, K. Okada, K.J.D. MacKenzie, Ts. Jadambaa, The effect of water vapour atmospheres on the thermal transformation of kaolinite investigated by XRD, FTIR and solid state MAS NMR; *Journal of the European Ceramic Society* 19 (1999) 105–112.
- [74] K. Nahdi, P. Llewellyn, F. Rouquérol, J. Rouquérol, N.K. Ariguib, M.T. Ayedi, Controlled Rate Thermal Analysis of kaolinite dehydroxylation: effect of water vapour pressure on the mechanism, *Thermochimica Acta* 390 (2002) 123–132.
- [75] I. Horváth: Kinetic and compensation effect in kaolinite dehydroxylation. *Thermochimica Acta* 85 (1985) 193-198.
- [76] M. Bartuška: Mikroskopie silikátů. SNTL - Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1964.
- [77] P. Klouda: Moderní analytické metody, nakladatelství Pavel Klouda, Ostrava 2003. ISBN 80-86369-07-02.
- [78] F. Čůta a kol.: Instrumentální analýza, SNTL – nakladatelství technické literatury, Praha 1986.
- [79] H. Günzler, A. Williams: Handbook of Analytical Techniques. WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim (Germany) 2001.
- [80] P. Klouda: Moderní analytické metody, nakladatelství Pavel Klouda, Ostrava 2003.
- [81] L. Sommer a kol.: Základy analytické chemie II, nakladatelství VUTIUM, Brno 2000.
- [82] M. E. Brown: Introduction to thermal analysis (Techniques and applications, second edition) Kluwer academic publishers (2001). ISBN 1-4020-0211-4.
- [83] I. Štubňa, I. Trník, L. Vozár: Thermomechanical and thermodilatometric analysis of green alumina porcelain, *Ceramics International* 35 (2009) 1181–1185.
- [84] M. Paganelli: Using the optical dilatometer to determine sintering behaviour, *American Ceramic Society Bulletin* 81 (2002) 25–30.
- [85] L. Šašek et al., Laboratory Methods for Silicate Materials, SNTL Praha – Alfa Bratislava, 1981.
- [86] F. Čern, et al. *Současná fyzika pro budoucí experty* [online]. Praha : ČVUT, 2000 [cit. 2011-07-28]. Dostupné z WWW: <<http://vega.fjfi.cvut.cz/docs/sfbe/sfbe.html>>.

- [87] L. Maritan, L. Nodari, C. Mayyoli, A. Milano, U. Russo: Influence of firing conditions on ceramic products: experimental study on clay rich organic matter. *Applied Clay Science* 31 (2006) 1-15.
- [88] K. Traoré, F. Gridi-Bennadji, P. Blanchart: Significance of kinetic theories on the recrystallization of kaolinite, *Thermochimica Acta* 451 (2006) 99-104.
- [89] N. Saikia, P. Sengupta, P.K. Gogoi, P.Ch. Borthakur: Kinetics of dehydroxylation of kaolin in presence of oil field effluent treatment plant sludge, *Applied Clay Science* 22 (2002) 93-102.
- [90] J.H. Levy, H.J. Hurst: Kinetics of dehydroxylation, in nitrogen and water vapour, of kaolinite and smectite from Australian Tertiary oil shales, *Fuel* 72 (1993) 873-877.
- [91] D. N. Hinckley: Variability in „crystallinity“ values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina, *Clays and Clay Minerals* 11 (1963) 229 – 235.
- [92] P. Aparicio, E. Galán: Mineralogical interference on kaolinite crystallinity index measurement, *Clays and Clay Minerals* 47 (1999) 12 – 27.
- [93] J. Kristóf, J. Mink, E. Horváth, M. Gábor: Intercalation study of clay minerals by Fourier transform infrared spectrometry, *Vibrational Spectroscopy* 5 (1993) 61-67.
- [94] Y. Deng, G.N. White, J.B. Dixon: Effect of Structural Stress on the Intercalation Rate of Kaolinite, *Journal of Colloid and Interface Science* 250 (2002) 379-393.
- [95] F. Franco, L.A. Pérez-Maqueda, J.L. Pérez-Rodríguez: The effect of ultrasound on the particle size and structural disorder of a well-ordered kaolinite, *Journal of Colloid and Interface Science* 274 (2004) 107-117.
- [96] R.L. Frost: The effect of ultrasound on the particle size and structural disorder of a well-ordered kaolinite, *Clays and Clay Minerals* 46 (1998) 280-289.
- [97] M. Romero, J. Martín-Márquez, J.Ma. Rincón, Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production, *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 1647–1652.
- [98] D. Prodanović, Ž.B. Živković, S. Radosavljević, Kinetics of the dehydroxylation and mullitization processes of the halloysite from the Farbani Potok locality, Serbia, *Applied Clay Science* 12 (1997) 267–274.
- [99] J. Šesták, Thermal Analysis Part D, Volume XII D: Thermophysical Properties of Solids. Their Measurement and Theoretical Thermal Analysis (Comprehensive Analytical Chemistry), Elsevier Science (1984). ISBN-10: 0-444-99653-2.
- [100] H. E. Kissinger, Analytical Chemistry 29 (1959) 1702.
- [101] T. Takei, Y. Kameshima, A. Yasumori, K. Okada, Crystallization kinetics of mullite from $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses under non-isothermal conditions, *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001) 2487-2493.
- [102] P. Ptáček, F. Šoukal, T. Opravil, M. Nosková, J. Havlica, J. Brandštetr, ,: The kinetics of Al–Si spinel phase crystallization from calcined kaolin, *Journal of Solid State Chemistry* 183 (2010) 2565-2569.
- [103] J. Málek: The applicability of Johnson-Mehl-Avrami model in the thermal analysis of the crystallization kinetics of glasses, *Thermochimica Acta* 267 (1995) 61-73.
- [104] L. Favaro, A. Boumaza, P. Roy, J. Iédion, G. Sattonnay, J.B. Brubach, A.M. Huntz, R. Tétot: *Journal of Solid State Chemistry* 183 (2010) 901-908.
- [105] C.H. Rüscher, G. Schrader, M. Götte: *Journal of the European Ceramic Society* 16 (1996) 169-175.
- [106] J. Li, H. Lin, J. Wu: *Journal of the European Ceramic Society* 19 (2009)
- [107] S. Shoval, M. Boudeulle, S. Yariv, O. Lapides, G. Panczer: *Optical Materials* 16 (2001) 319-327.

- [108] P. Padmaja, G.M. Anilkumar, P. Mukundan, G. Aruldas, K.G.K. Warriar: International Journal of Inorganic Materials 3 (2001) 693-698.
- [109] J.A. Augis, J. D. Bennett, Calculation of Avrami parameters for heterogeneous solid-state reactions using a modification of Kissinger method, *Journal of Thermal Analysis* 13 (1978) 283–292.
- [110] J.W. Christian: The Theory of Transformations in Metals and Alloys, 2 Sub. edition, Pergamon, 2002, ISBN: 978-0080440194.
- [111] J. Straszko, M. Olszak-Humienik, J. Mozejko: Kinetics of thermal decomposition of $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, *Thermochimica Acta* 292 (1997) 145–150.
- [112] M.O. Humienik, J. Mozejko: Thermodynamic functions of activated complexes created in thermal decomposition processes of sulphates, *Thermochimica Acta* 344 (2000) 73-79.
- [113] S.M. Pourmortazavi, I. Kohsari, M.B. Teimouri, S.S. Hajimirsadeghi: Thermal behaviour kinetic study of dihydroglyoxime and dichloroglyoxime, *Materials Letters* 61, Issue 25 (2007) 4670-4673.
- [114] K.J.D. MacKenzie: Infrared Frequency Calculations for ideal mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$). *Journal of the American Ceramic Society* 55 (1972) 68-71.
- [115] D. Voll, P. Angerer, A. beran, H. Schneider: A new assignment of IR vibrational modes in mullite, *Vibrational Spectroscopy* 30 (2002) 237-243.
- [116] K.S. Finnie, J.G. Thompson, R.L. Withers: Phase transitions in cristobalite and related structures studied by variable temperature infra-red emission spectroscopy, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 55 (1994) 23-29.
- [117] H. Schneider, J. Schreuer, B. Hildmann: Structure and properties of mullite - A review, *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008) 329-344.