

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

*Edice Habilitační a inaugurační spisy, sv. 415*

*ISSN 1213-418X*

**Petr Ptáček**

**MECHANIZMUS A KINETIKA  
HETEROGENNÍCH PROCESŮ  
V TECHNOLOGII SILIKÁTŮ  
A POKROČILÉ TECHNICKÉ KERAMIKY**

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
Fakulta chemická  
Ústav chemie a technologie materiálů

**Ing. Petr Ptáček, Ph.D.**

**Mechanismus a kinetika heterogenních procesů v technologii  
silikátů a pokročilé keramiky**

The mechanism and kinetics of processes in technology  
of silicates and ceramics

Teze habilitační práce



Brno 2012

### **Klíčová slova**

Heterogenní kinetika, silikáty, keramika, kaolin, metakaolin, Al-Si spinel, mullit.

### **Key words**

Heterogeneous kinetics, silicates, ceramics, kaolin, metakaolin, Al-Si spinel, mullite.

### **Místo uložení habilitační práce**

habilitační práce je uložena na Ústavu chemie a technologie materiálů, Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno

© Petr Ptáček, 2012

ISBN 978-80-214-4427-0

ISSN 1213-418X

## Obsah

<b>Představení autora.....</b>	<b>4</b>
<b>1 Úvod .....</b>	<b>5</b>
<b>2 Úvod do řešené problematiky .....</b>	<b>6</b>
2.1 Keramické suroviny .....	6
2.2 Technologie keramiky.....	8
2.3 Pokročilá keramika.....	9
2.4 Mechanismus a kinetika heterogenních procesů .....	10
<b>3 Experimentální část .....</b>	<b>12</b>
3.1 Kaolin.....	12
3.2 Termická analýza (TA) .....	13
3.3 Infračervená spektroskopie (FT-IR).....	13
3.4 Prášková rentgenová difrakce (XRD) .....	13
3.5 Prvková analýza .....	13
3.6 Řádkovací elektronová mikroskopie (SEM) .....	13
3.7 Ostatní provedené zkoušky a analýzy .....	14
<b>4 Výsledky a diskuse .....</b>	<b>15</b>
4.1 Analýza použitého vzorku kaolinu .....	15
4.2 Kinetika dehydroxylace.....	20
4.3 Tvorba Al-Si spinelu .....	23
<b>5 Závěrečné shrnutí .....</b>	<b>26</b>
<b>6 Použitá literatura .....</b>	<b>27</b>

## **Představení autora**

Ing. Petr Ptáček, Ph.D.

narozen: 3.11 1978 v Kutné Hoře

### **Vzdělání**

**1997 – 2002**

magisterské studium na Chemické fakultě Vysokého učení technického v Brně

**2002 – 2011**

doktorské studium na Chemické fakultě Vysokého učení technického v Brně

### **Zaměstnání**

**2005** →

odborný asistent na Fakultě chemické, VUT v Brně.

**2011** →

senior researcher v projektu CZ.1.05/2.1.00/01.0012 (Centrum materiálové výzkumu)

### **Publikační činnost**

9 publikací v zahraničních odborných časopisech s IF větším než 0,5; 2 kapitoly v monografiích; 11 patentů, užitných vzorů nebo jejich přihlášek; 1 skripta, 5 publikací v odborném časopise; 49 přednášek, příspěvků ve sborníku nebo plakátových sdělení na národních nebo mezinárodních vědeckých konferencích

### **Pedagogická činnost**

Garant předmětu – Přenosové jevy v materiálovém inženýrství

Garant předmětu – Chemie a technologie silikátových materiálů II.

Garant předmětu – Speciální technologie keramiky

Garant předmětu – Praktikum z preparačních a testovacích metod I.

Garant předmětu – Praktikum z preparačních a testovacích metod II.

Vyučující v předmětu – Struktura a vlastnosti anorganických materiálů II. (výpočtové cvičení)

### **Další odborné aktivity**

14 posudků zahraničních odborných publikací nebo projektů

18 posudků domácích publikací nebo projektů

# 1 Úvod

Předkládaná habilitační práce s názvem: *Mechanismus a kinetika heterogenních procesů v technologii silikátů a pokročilé technické keramiky*; si klade za cíl podrobné studium mechanismu a kinetiky významných procesů silikátové technologie, zejména s ohledem na tepelné zpracování keramických materiálů ze skupiny jemné oxidové keramiky. Nejvíce pozornosti je v této práci věnováno studiu mechanismu průběhu a kinetiky:

- 1) **Tepelného rozkladu keramických surovin;**
- 2) **Syntézy nových fází střepu;**
- 3) **Fázových transformací;**
- 4) **Slinování.**

S ohledem na takto definovanou oblast výzkumu vyvstává dominantní význam souboru experimentálních technik, které se souhrnně označují jako metody termické analýzy (TA), na řešení výše nastíněného zadání. Mezi v této práci použité metody TA náleží simultánně prováděná termogravimetrická analýza, diferenční termická analýza a termická analýza s detekcí uvolněných plynů (simultánní TG-DTA-EGA), termodilatometrie (TDA) a žárová mikroskopie (ŽM).

Vedle uvedených metod TA byla ke studiu dějů probíhajících v průběhu tepelného zpracování silikátových materiálů použita prášková rentgenová difrakce (XRD), infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FT-IR) a skenovací elektronová mikroskopie (SEM). Získané výsledky jsou doplněny rozborů chemického a granulometrického složení a také údaji o měrném povrchu výchozího, ale i tepelně upraveného materiálu.

V úvodní části této práce jsou stručně, avšak přehledným a uceleným způsobem charakterizovány keramické suroviny a také základy keramické technologie. Značná pozornost je věnována především metodice studia kinetiky heterogenních procesů, jejichž postupů bylo použito pro studium významných procesů silikátové a keramické technologie, za podmínek, které jsou specifikovány v experimentální části práce.

## 2 Úvod do řešené problematiky

### 2.1 Keramické suroviny

Technologie silikátů a anorganických materiálů jsou obory, které využívají a zpracovávají nejrozšířenější přírodní suroviny. Téměř 90 % zemské kůry tvoří kyslík, křemík a hliník; nepřekvapuje tedy, že mezi surovinami dominuje křemen a křemičitany, resp. hlinito-křemičitany [1,2]. K roku 2004 bylo známo cca 1120 přírodních křemičitanů. Toto množství představuje asi 27 % všech známých druhů minerálů. Z tohoto důvodu je silikátům věnována mimořádná pozornost ze strany přírodovědců i technologů [3].

Základním kritériem pro třídění keramických surovin je jejich původ a granulometrické složení [6]. Podle původu se keramické suroviny rozdělují na:

- 1) **Přírodní:** zeminy <sup>1)</sup> (plastické suroviny) a horniny (ostřiva, taviva a plniva);
- 2) **Syntetické:** suroviny produkované chemickým průmyslem ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , aj.);
- 3) **Druhotné:** strusky, popílky a kaly.

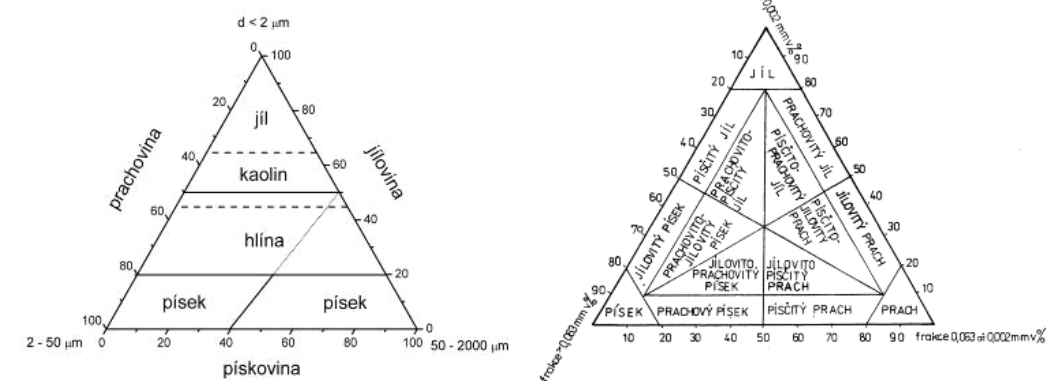
Plastické suroviny jsou součástí **zemin**, tzv. jemnozemí, které se podle velikosti částic dělí na tři frakce:

- 1) **Jílovinu:** střední velikost částic nepřesahuje 2  $\mu\text{m}$ ;
- 2) **Prachovinu:** obsahuje částice s velikostí v intervalu 2 až 50  $\mu\text{m}$ .
- 3) **Pískovinu:** částice s velikostí 50  $\mu\text{m}$  až 2 mm.

Rozdělení jemnozemí podle poměru jednotlivých frakcí je znázorněno na obr.2.1. V ternárním diagramu jsou zobrazeny také **kaoliny**, které se podle svého granulometrického složení nachází na hranici mezi jíly a hlínami. Kaoliny jsou zpravidla považovány za zvláštní skupinu jemnozemí [4].

---

<sup>1)</sup> Velikost částic nepřesahuje 2 mm. Rozdělení zemin lze nalézt na obr.2.1.



**Obr.2.1:** Rozdělení jemnozemi a cihlářských zemin (dle ČSN 72 1564) podle zastoupení jednotlivých frakcí.

Kaolin je možné definovat jako nezpevněnou horninu s vysokým obsahem minerálu kaolinitu, v které mohou být dále zastoupeny illit, montmorillonit, smíšené (interstratifikované) minerály, křemen, ale také organické látky. V surových kaolinech se také akcesoricky <sup>2)</sup> mohou vyskytovat příměsi hematitu, goethitu, limonitu, sideritu, pyritu, ilmenitu, zirkonu, aj. Obsah příměsí se snižuje plavením [3,4,6].

V širším významu se používá označení **minerály jílové frakce** nebo také **jílovina**, které vedle jílových minerálů zahrnuje také dostatečně jemnozrnné minerály jiných tříd (oxidy a hydroxidy, uhličitany, sulfidy...). Přírodní nezpevněná akumulace velmi jemnozrnného materiálu, který obsahuje více, než 50 % minerálů jílové frakce se pak označuje jako **jíl** [3,5,6].

**Jílové minerály**, tj. hydratované amorfní nebo různě dokonale krystalické fylosilikáty s velikostí částic pod 2 μm, jsou obecně pokládány za nejvýznamnější průmyslovou surovinu. Jílové minerály vznikají převážně v hypogenních podmínkách, tj. v nejsvrchnější části zemské kůry, zvětráváním nebo hydrotermálním rozkladem alumosilikátů, zejména živců, mafických minerálů (horninotvorné silikáty  $Mg^{2+}$  a  $Fe^{2+}$ ), bazických vulkanických skel apod. [3].

<sup>2)</sup> Obvykle se vyskytují ve formě drobných vtroušených zrněk a zpravidla tvoří méně než 1% objemu horniny.



Zatímco dosud probírané jílové minerály z oddělení fylosilikátů zastávají funkci plastických surovin, jejichž úlohou je po smísení s vodou poskytnout dobře tvarovatelné těsto, tektosilikáty se v keramických pracovních směsích používají jako:

- ✓ **Taviva**, nejčastěji živce, nefelinitický syenit nebo nefelinitický fonolit<sup>3)</sup>, umožňují nebo usnadňují tavení nebo slinování tepelně zpracovávané směsi.
- ✓ **Ostřiva** se dělí na křemičitá, hlinitokřemičitá a zvláštní. Jejich funkcí je snížit plastičnost a smrštění keramických výrobků.
- ✓ **Plniva** se definují jako inertní součást pracovní směsi, která vyplňuje prostor za účelem úspory nákladů a nemá tak podstatný vliv na hlavní funkci látkové soustavy.

## 2.2 Technologie keramiky

Keramické materiály kombinují stabilitu užitných vlastností se značnou chemickou a tepelnou odolností. Vlastnosti keramického materiálu jsou funkcí surovinového a chemického složení, ale také procesů probíhajících při jednotlivých technologických operacích.

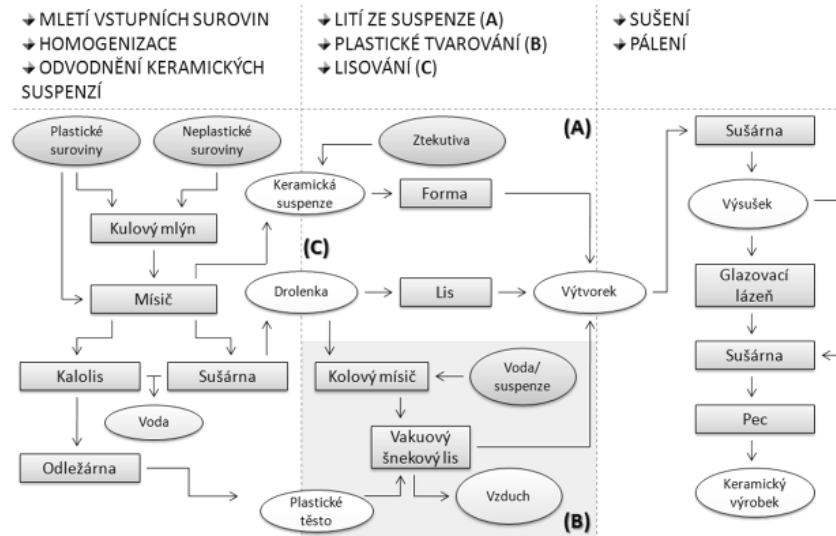
Keramické materiály jsou hodnoceny podle jejich mechanických (tvrdość, pevnost, otěruvzdornost...) a elektrických vlastností (elektrická pevnost, dielektrické vlastnosti, polovodivé chování, supravodivost...). Pro žáruvzdorné aplikace je důležité chování keramického materiálu v žáru (dodatečná délková změna, únosnost v žáru, modifikační přeměny, teplota tání a použití...), porosita a tepelná vodivost. Tím však není výčet kritérií pro hodnocení keramických materiálů zdaleka vyčerpán. Kromě výroby užitných předmětů má keramika také estetickou a uměleckou funkci.

Stejně jako ostatní vědní obory bylo i v keramické technologii v posledních desetiletích docíleno významného pokroku. Keramika dnes nachází uplatnění jak u výrobků denního použití, tak i v natolik sofistikovaných oborech, jako je zdravotnický průmysl, letectví a kosmonautika, energetika, automobilový průmysl anebo přesné strojírenství [7].

---

<sup>3)</sup> Také se používají taviva skelná, bezalkalická, eutektická a frity (tj. skla tavená pro použití v glazurách).

Technologie keramiky zahrnuje těžbu, úpravu, skladování keramických surovin, drcení a mletí vstupní suroviny. Dále pak chemickou úpravu, tvarování, sušení keramického těsta na vhodnou vlhkost, jeho sušení a následný výpal. Výpal keramiky patří mezi základní procesy v technologii keramiky. Tělesa vytvarovaná ze směsi upravených surovin získávají při výpalu své charakteristické vlastnosti. Zjednodušené znázornění výrobních operací v keramické technologii je na obr.2.2.



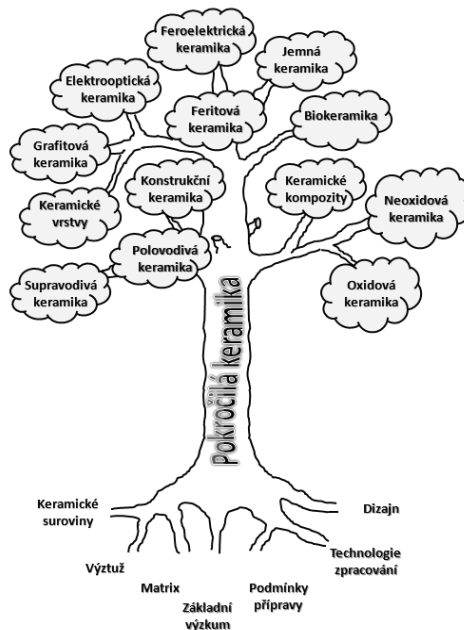
Obr.2.2: Zjednodušené schéma technologie výroby keramiky.

### 2.3 Pokročilá keramika

Pokročilou keramiku (*angl. Advanced Ceramic*) je možné charakterizovat jako materiál připravovaný z velmi čistých, zpravidla syntetických surovin (oxidů, karbidů, nitridů, boridů, titaničitanů...) s maximální velikostí zrna menší než 1  $\mu\text{m}$ . Technologie přípravy keramických prášků, pracovní směsi, tvarování i výpalu často zahrnuje netradiční postupy, které nejsou v klasickém keramickém provozu běžně používány [6,8].

Pro pokročilou keramiku je typická cíleně řízená mikrostruktura materiálu, která jí udílí mimořádné vlastnosti určující její specifické použití. Pokročilá keramika zahrnuje keramiku silikátovou, oxidovou a neoxidovou, sklokeramiku a keramické vrstvy a kompozity. Je zřejmé, že z hlediska keramické technologie se první tři z těchto materiálů řadí k jemné keramice (*angl. fine ceramics*), tj. keramice s na pohled homogenním střepelem, jehož stavba není pouhým okem viditelná.

Kromě zlepšení stávajících se u pokročilé keramiky také mohou objevit i vlastnosti nové, které pak materiál předurčují pro specifické použití. Příkladem lze uvést vysokoteplotní keramické supravodiče, PLZT nebo transformačně zpevněnou keramiku [9].



**Obr.2.3:** Vztah mezi vývojem a aplikační sférou pokročilé keramiky. Převzato z ref.[10] a editováno.

## 2.4 Mechanismus a kinetika heterogenních procesů

**Chemická kinetika** je tradiční součástí fyzikální chemie, která se zabývá rychlostí, mechanismem chemických reakcí a v konečném důsledku i příčinami chemické reaktivity vůbec. Nejpokročilejšího stádia dosáhlo studium kinetiky homogenních reakcí, zejména v plynné fázi. Naproti tomu se u heterogenní kinetiky uplatňuje celá řada komplikujících faktorů jako je počet a druh fází v reagující soustavě, mobilita fázových rozhraní, lokalizování reakce, nukleace zárodků nové fáze a jejich růst [11,12].

**Chemický proces** lze definovat jako v čase řazený sled stavů systému, který popisuje přechod systému z počátečního ( $t = t_0$ ) do rovnovážného stavu ( $t = t_\infty$ ) odpovídajícímu dané teplotě. Množství parametrů, které jsou k popisu reagujícího systému nezbytné, závisí na jeho povaze a také charakteru morfologického modelu, které je použitý k popisu probíhajícího děje.

U homogenních systémů jako jsou plyny, kapaliny a pouze ve výjimečných případech tuhé látky, které jsou izolovány od svého okolí, postačuje určení teploty, tlaku a koncentrací reagujících látek. Namísto koncentrace reaktantů je možné použít bezrozměrné veličiny označované **kinetický stupeň přeměny** nebo také jako **stupeň konverze ( $y$ )**:

$$2.1 \quad y = \frac{N - N_0}{N_\infty - N_0};$$

kde  $N$  je látkové množství, hmotnost, objem nebo jiný vhodný extenzivní parametr charakterizující probíhající proces. Stupeň konverze je normalizován na intervalu od 0 do 1, resp. 0 až 100 %.

Ucelený popis heterogenního systému je složitější. Například k popisu průběhu heterogenní reakce je nutné získat informace o teplotě, složení a distribuci velikostí částic jednotlivých fází. Někdy jsou také nutné informace o rozložení napětí v tělese anebo nukleačních center. Často se proto používá zjednodušení, které předpokládá makroskopicky homogenní rozložení teploty a složení v jednotlivých fázích. Mikroskopické nehomogenity reprezentuje v morfologickém modelu fázové rozhraní [11].

Metody používané pro studium kinetiky heterogenních procesů je možné dělit z několika hledisek. Podle tepelného režimu stanovení se rozlišují metody **izotermní** a **neizotermní**. Pro popis mechanismu a kinetiky také existuje celá řada přístupů, z nichž nejvýznamnější jsou:

- 1) **Morfologické modely využívající posunu reakčního rozhraní;**
- 2) **Procesy řízené rychlostí nukleace nové fáze a růstem zárodku;**
- 3) **Procesy bez nukleace** (sublimace, rozpouštění a také spinodální rozklad);
- 4) **Kinetika a mechanismus slinování;**
- 5) **Metody, které využívající závislosti stupně přeměny na redukováném čase;**
- 6) **Metody založené na hodnocení poločasu reakce.**
- 7) **Izokonverzní metody.**

### 3 Experimentální část

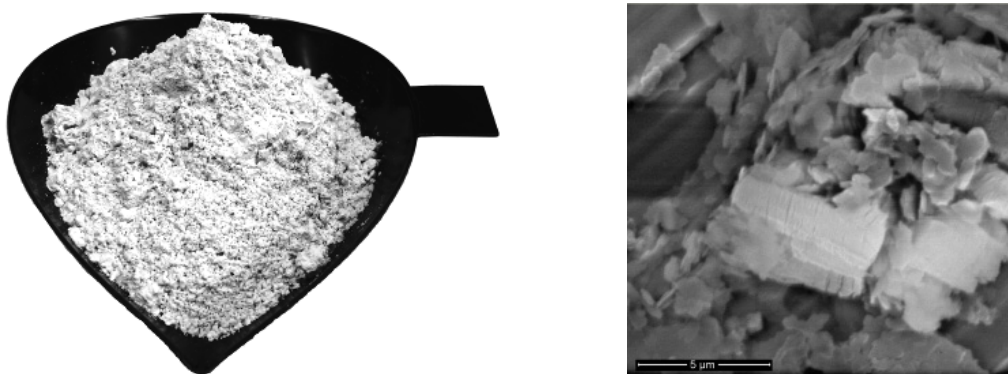
V této části práce jsou popsány zkoušené vzorky a metodika použitá pro stanovení kinetiky technologicky významných procesů v technologii silikátů a jemné keramiky. Experimentální data a výsledky v této práci uvedené byla publikována v následující odborné literatuře [14,15,16,17,18,19,20], kde lze také nalézt další podrobnosti o použitých metodách a postupech.

#### 3.1 Kaolin

Pro stanovení efektivní aktivační energie dehydroxylace kaolinitu bylo použito komerčně dostupného karlovarského kaolinu pro keramiku Sedlec Ia (obr.3.1), který je na trh dodáván společností Sedlecký kaolín a.s.

Obsah kaolinitu v plaveném produktu přesahuje 90 % hmot. Hlavní příměsí jsou křemen a fylosilikáty ze skupiny slíd. Dle údajů výrobce materiál obsahuje 36,5 až 37,0 % hmot. oxidu hlinitého, 0,85 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a 0,20 %  $\text{TiO}_2$ . Ztráta žiháním je 13 % hmot. Medián ekvivalentního průměru částic je 1,2 až 1,4  $\mu\text{m}$  a obsah částic na 60  $\mu\text{m}$  nepřesahuje 0,03 % hmot.

Pro všechna stanovení mechanismu a kinetiky dehydroxylace kaolinitu a krystalizace defektního spinelu z metakaolinitu bylo použito propadu pod sítem s velikostí oka 40  $\mu\text{m}$  sušeného při do konstantní hmotnosti při teplotě 110 °C. Jednotlivé experimenty a analýzy byly vždy několikrát opakovány, aby bylo možné stanovit interval spolehlivosti a ze souboru výsledku vyloučit odlehlá stanovení.



Obr.3.1: Keramický kaolin Sedlec Ia.

### 3.2 Termická analýza (TA)

Pro sledování průběhu tepelného zpracování vzorků keramických materiálů byla použita **simultánní termogravimetrie (TG)**, **diferenční termické analýza (DTA)** a **termická analýza s detekcí uvolněných plynů (EGA)**. Měřicí zařízení sestává s termického analyzátoru SDT Q600 (Thermal Instruments) spojeného přes vyhřívanou kapiláru s TG/FT-IR interface (Thermo Scientific) a infračerveným spektrometrem Nicolet iS10 (Thermo Scientific). Dále byla použita **termodilatometrická analýza (TDA)** (Setsys 2400 CS, Setaram Instrumentation) a **žárově mikroskopická analýza (ŽM)** byla provedena na žárovém mikroskopu Leitz 2AP a EM 201.

### 3.3 Infračervená spektroskopie (FT-IR)

Infračervená spektroskopie vzorků použitých keramických surovin byla provedena tzv. KBr technikou s použitím FT-IR analyzátoru Nicolet iS10 (Thermo Scientific) ve střední infračervené oblasti spektra v rozsahu vlnočtů 4000 až 400  $\text{cm}^{-1}$  s rozlišením 8  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.4 Prášková rentgenová difrakce (XRD)

Fázové složení analyzovaných vzorků bylo stanoveno s použitím práškové rentgenové difrakční analýzy, která byla provedena s použitím difraktometru Siemens D500 a X'pert Empyrean, (PANalytical). Před vlastním stanovením byly analyzované vzorky homogenizovány rozetřením v achátové třecí misce nebo vibračním mlýnu s vyložení ze  $\text{ZrO}_2$ .

### 3.5 Prvková analýza

Pro stanovení složení analyzovaného materiálu bylo použito metody optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) po rozkladu vzorku alkalickým tavením vzorku s  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  v platinovém kelímku.

### 3.6 Řádkovací elektronová mikroskopie (SEM)

Mikroskopická stanovení byla provedena na řádkovacím elektronovém mikroskopu Tesla RS 340 a Jeol JSM-7600F.

### 3.7 Ostatní provedené zkoušky a analýzy

Vedle výše zmíněných stanovení a analýz byla provedena následující stanovení:

- 1) **Stanovení měrné (relativní) vlhkosti ( $W$ )** bylo provedeno s použitím vlhkostního analyzátoru KERN MLS 50-2. Vlhkost vzorku byla vypočtena ze vztahu:

$$3.1 \quad W = 100 \frac{m_v - m_s}{m_v} \quad [\%],$$

kde  $m_v$  a  $m_s$  udává hmotnost vlhkého a vysušeného vzorku keramické suroviny v [g].

- 2) **Stanovení hygroskopické vlhkosti ( $WH$ )** bylo provedeno podle ČSN 72 1080, která definuje hygroskopičnost keramických surovin jako schopnost materiálu přijímat vzdušnou vlhkost:

$$3.2 \quad W = 100 \frac{m_w - m_s}{m_v} \quad [\%],$$

kde  $m_w$  a  $m_s$  je hmotnost vzorku nasyceného vodními parami a hmotnost suchého vzorku v [g].

- 3) **Stanovení hmotnostní ztráty žiháním ( $ZZ$ )** odpovídá hmotnostnímu úbytku sušiny vzorku, která byla žihána do konstantní hmotnosti při teplotě 1000 °C. Ztráta žiháním se vypočte ze vztahu:

$$3.3 \quad ZZ = 100 \frac{m_s - m_z}{m_s} \quad [\%],$$

kde  $m_s$  a  $m_z$  označuje hmotnost suchého a vyžíhaného vzorku.

- 4) **Stanovení měrného povrchu ( $S$ ):** BET, Chembet 3000 (Quantachrome Instruments).
- 5) **Stanovení elektrokinetického (zéta) potenciálu ( $\zeta$ )** vodné suspenze zétametrem ZetaPlus.
- 6) **Reologická měření:** rotační viskozimetr RHEOTEST 2.
- 7) **Stanovení kationtově výměnné kapacity ( $KVK$ ).**
- 8) **Stanovení pH suspenze a výluhu** bylo provedené podle ČSN 72 1070.

## 4 Výsledky a diskuse

Uvedený souhrn výsledků je uceleně popsán v habilitační práci [13] a také v následující literatuře [14,15,16,17,18,19,20].

### 4.1 Analýza použitého vzorku kaolinu

Měrná a hygroskopická vlhkost analyzovaného vzorku činí 0,5 a  $1,5 \pm 0,1$  %. Ztráta hmotnosti žiháním je 13,7 % a velmi se tak blíží teoretické hodnotě pro kaolinit (14 % [4]). Měrný povrch vzorku je  $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Mezi další stanovované vlastností vzorku patří iontově výměnná kapacita, jejíž hodnota byla stanovena na  $24 \pm 3 \text{ mmol} \cdot 100 \text{ g vzorku}^{-1}$  <sup>4)</sup>. Elektrokinetický potenciál vodné suspenze má hodnotu  $20,8 \pm 0,3 \text{ mV}$  <sup>5)</sup>.

Složení sušiny analyzovaného vzorku kaolinu je uvedeno v tab.4.1. Obsah oxidu hlinitého a křemičitého ve vzorku je velmi blízký teoretické hodnotě (39,5 % [4]) což naznačuje vysoký obsah kaolinitu ve vzorku. Poměr základních oxidů však mírně vyznívá ve prospěch oxidu křemičitého. Výsledky stanovení také ukazují na velmi nízký obsah barvicích oxidů.

Tab.4.1: Složení vzorku kaolinu Sedle Ia.

Koncentrace oxidu [% hmot.]					
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO
36,8	48,3	0,6	0,2	0,2	0,2

Ztráta hmotnosti žiháním a analýza složení ukazují na vysoký obsah minerálu kaolinitu v analyzovaném materiálu, který byl kvantifikován s použitím termické analýzy (obr.4.1). Z hmotnostního úbytku termogravimetrické křivky na intervalu teploty dehydroxylace plyne, že obsah kaolinitu ve vzorku je 91,8 % hmot <sup>6)</sup>.

Chování zkoušeného vzorku kaolinu při tepelném zatížení a vliv rychlosti ohřevu na polohu jednotlivých efektů **simultánní TG-DTA** je znázorněný na obr.4.1. Složení plynné fáze nad vzorkem v průběhu simultánně prováděné termické analýzy s detekcí uvolněných plynů (**EGA**) je na obr.4.2.

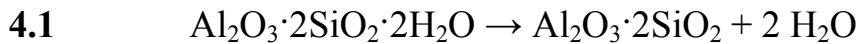
<sup>4)</sup> Takto nízká hodnota je důsledkem toho, že na povrchu vrstev kaolinitu nejsou nenasycené valence, takže iontová výměna je možná jen v omezené míře na přerušovaných nenasycených vazbách na okrajích vrstev.

<sup>5)</sup> Hodnota  $\zeta$  je tedy nižší než odpovídá koagulačnímu prahu (30 mV).

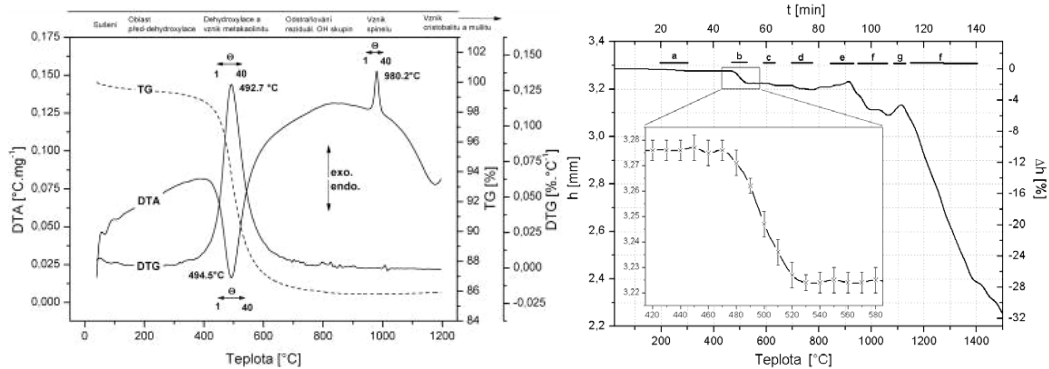
<sup>6)</sup> Rietveldovou analýzou byla stanovena prakticky identická hodnota 91 %.



Výrazný endotermní pík, kterému na DTA křivce odpovídá teplota maxima 493 °C, náleží dehydroxylaci kaolinitu [1, 21,23]:



V průběhu tohoto procesu vzniká z kaolinitu amorfní nebo lépe rentgenoamorfní fáze označovaná jako metakaolinit. Na žárově mikroskopické křivce (obr.4.1) vzorku lze pozorovat redukci výšky zkušebního vzorku o 1,57 %.

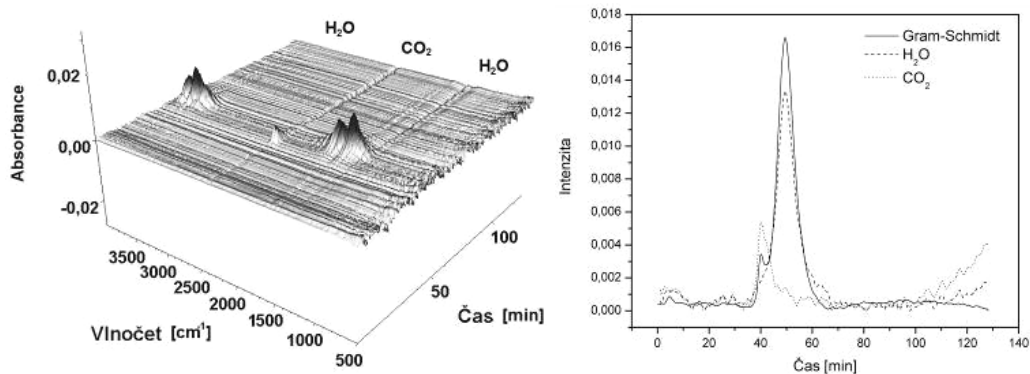


**Obr.4.1:** Simultánní TG-DTA a žárová mikroskopie vzorku kaolinu Sedlec Ia.

Vznikem metkaolinitu se hmotnost vzorku snížila o  $12,8 \pm 0,1$  %. Proces se často dělí na dva kroky [22]:

- 1) **Delaminaci**, v jejím průběhu zaniká pro fylosilikáty typická vrstevnatá struktura kaolinitu.
- 2) **Ztrátu strukturální vody** spojenou s rekombinací tetraedrů  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  a oktaedrů  $[\text{AlO}_6]^{9-}$  za vzniku metakaolinu.

V literatuře zaměřené na studium průběhu dehydroxylace jílových minerálů se objevuje zmínka o tzv. **před-dehydroxylaci**, která probíhá v rozmezí teploty od 160 do 300 °C [23] a předchází procesu dehydroxylace (rov.4.1).

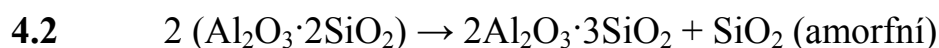


**Obr.4.2:** EGA a Kompletní Gram-Schmidtova rekonstrukce EGA stanovení, včetně změny intenzity  $\nu_2$  pásu vody a  $\Sigma_{\text{u}}^+$  pásu  $\text{CO}_2$ .

Jílové minerály však také vždy obsahují organické látky, které v průběhu tepelného zpracování vyhoří <sup>7)</sup>. Přítomnosti těchto látek, je dobře patrná na výstupu z EGA (obr.4.2), na kterém se objevují absorpční pásy oxidu uhličitého. Na záznamu TG-DTA (obr.4.1) se však vyhořívání organických látek výrazněji neprojeví, neboť jej zastíní nesrovnatelně intenzivnější efekt dehydroxylace.

Ačkoliv je průběh dehydroxylace při teplotě 700 °C prakticky již ukončený, ve struktuře metakaolinu se stále nachází reziduální hydroxylové skupiny, které jsou postupně odstraňovány a to až do teploty téměř 900 °C.

Ostrý exotermní pík s teplotou maxima při 980 °C, náleží krystalizaci kubické fáze defektního spinelu <sup>8)</sup>:



Při vyšších teplotách pak vzniká mullit ( $T \geq 1050$  °C, rov.4.3), který si do teploty 1300 °C často zachovává pseudomorfní tvary kaolinitu (topotaxe), a cristobalit ( $T \geq 1200$  °C, rov.4.4) [1,24]:



Rovnice 4.1 až 4.4 poskytují pouze přibližný popis procesů, které nastávají při tepelné úpravě kaolinitu, neboť nezohledňují na teplotě závislé nestechiometrické složení vznikajících fází ani změnu mechanismu jejich vzniku s rostoucí teplotou.

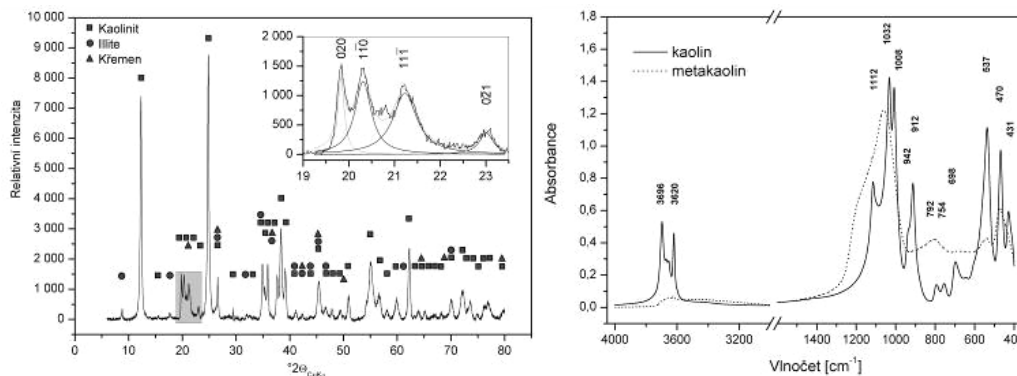
Vedle detailní specifikace experimentálních podmínek stanovení tak vystává význam určení stupně uspořádanosti krystalové struktury studovaného vzorku kaolinitu a identifikace příměsí. K tomuto účelu byla použita **prášková rentgenové difrakce** (obr.4.3).

---

<sup>7)</sup> V případě, že tomu tak není a ve střepu zůstane zbytkový uhlík, hovoříme o tzv. černém jádru. Tento zbytkový uhlík také může také ovlivnit oxidačně redukční pochody ve střepu a vznikají tak oranžová nebo jinak zbarvená jádra. Podle teploty, kterém tyto látky vyhořívají, je dělíme na bituminózní (200 – 400 °C), huminové (400 – 700 °C) a antracitické (700 – 1040 °C).

<sup>8)</sup> Původně se předpokládalo, že se tvoří některá z modifikací  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Rozklad metakaolinu na oxidy se však z termodynamického hlediska nezdá výhodný pravděpodobný.

Difrakční linie (02 a 11) jsou velmi citlivé na strukturní defekty krystalové mřížky kaolinitu. Pro určení stupně uspořádanosti krystalové mřížky je možné použít empirické vztahy využívající poměru intenzit těchto linií v difraktogramu [2,25].



Obr.4.3: Práškový difraktogram a IR spektrum kaolinu Sedlec Ia.

**Hinckleyho index (HI)** využívá pro semikvantitativní stanovení stupně uspořádanosti struktury kaolinitu vrcholové intenzity profilů difrakcí  $1\bar{1}0$ ,  $11\bar{1}$  a  $11\bar{1}$  vůči pozadí. Hodnota HI se snižuje s klesající mírou uspořádanosti krystalové struktury ze 1,8 (ideálně uspořádaná struktura) na 0,3 (neuspořádaná struktura).

**Aparicio-Galán-Ferrellův index (AGFI)** je založen na změnách v poměru vrcholových intenzit difrakcí  $020$ ,  $1\bar{1}0$  a  $11\bar{1}$ :

$$4.5 \quad AGFI = \frac{I(1\bar{1}0) + I(11\bar{1})}{2 I(020)}$$

**Index WIRI (Weighting Intensity Ratio Index)** je definován vztahem:

$$4.6 \quad WIRI = 1 - \exp \left[ \frac{-w_1 I(1\bar{1}0) + w_2 I(11\bar{1}) + w_3 I(11\bar{1})}{w_4 I(020)} \right];$$

kde váhy  $w_1$ ,  $w_2$ ,  $w_3$ ,  $w_4$  a  $I(x)$  jsou reciproké hodnoty pološířky <sup>9)</sup> a intenzity linií odpovídajících difrakcí. Na rozdíl od HI a AGFI se je hodnota indexu WIRI definována na intervalu 0 a 1. Hodnota indexu WIRI se pohybuje v intervalu od 1 do 0,7 pro vysoce uspořádané a od 0,7 do 0,4 pro středně uspořádané struktury. Kaolinity pro které je hodnota WIRI < 0,4 mají nízký stupeň uspořádanosti.

<sup>9)</sup> Šířka píku v 1/2 výšky od linie, tj. vzdálenosti maxima od interpolované základní linie.

Mezi hodnotou HI a WIRI platí vztah [2]:

$$4.7 \quad HI = 0,1 + 1,44 WIRI .$$

Vypočtené hodnoty Hinckleyova indexu, Aparicio-Galán-Ferrellova indexu (AGFI) a indexu poměru vážených intenzit (WIRI) jsou v uvedeném pořadí 1,06, 0,80 a 0,53. Tyto hodnoty odpovídají středně uspořádané struktuře. Ve vzorku použitého kaolinu byly technikou rentgenové práškové difrakce identifikovány následující příměsi: křemen, illit a minerály ze skupiny smektitů.

Výsledky **infračervené spektroskopie** kaolinu a metakaolinu jsou na obr.4.3. Pro přiřazení jednotlivých pásů spektra byla použita data z následujících prací [26,27]. V oblasti valenčních vibrací X-H vazeb, kde X = O, N a C, lze rozlišit čtyři pásy s maximem vlnočtu absorpce ( $\nu_{\max}$ ) při 3696, 3670, 3655 a 3620  $\text{cm}^{-1}$ , které náleží valenčním vibracím (stretchingu) AlO-H vazby hydroxylových skupin dioktaedrické sítě  $[\text{AlO}_6]^{9-}$  (gibbsitové vrstvy) ve struktuře kaolinitu.

Hydroxylové skupiny se ve struktuře kaolinitu mohou nacházet:

- 1) **Na vnější straně oktaedrální sítě** - inner-surface hydroxyl groups nebo outer hydroxyl groups (ouOH);
- 2) **Na rozhraní mezi tetraedrickou a oktaedrickou vrstvou** - inner hydroxyl groups (inOH).

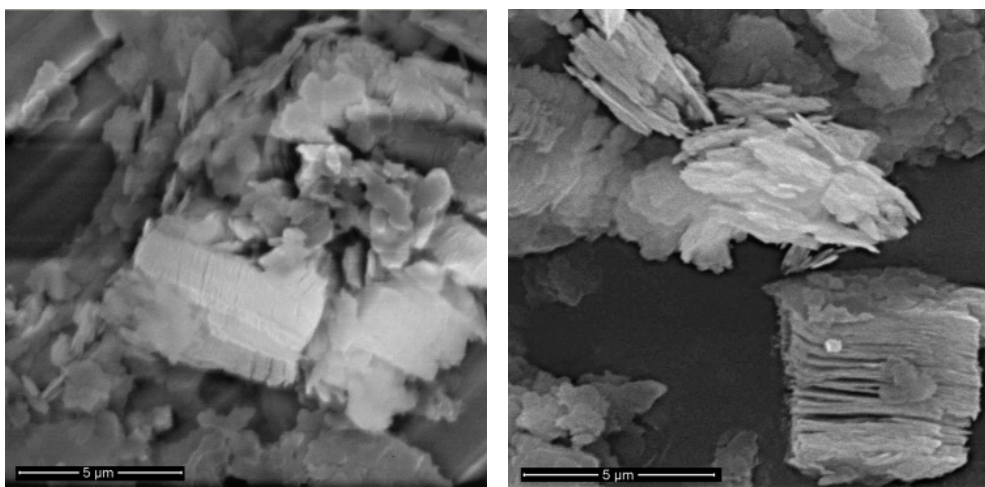
Hydroxylovým skupinám na vnější straně dioktaedrické sítě kaolinitu náleží ve spektru vibrační módy  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  a  $\nu_3$ (uoOH) s maximem absorpce při 3696, 3670 a 3655  $\text{cm}^{-1}$ . Na rozhraní dioktaedrické a tetraedrické vrstvy jsou umístěny „inner hydroxyl groups“, kterým ve spektru kaolinitu náleží pás  $\nu_5$ (inOH) na vlnočtu 3620  $\text{cm}^{-1}$ .

Rovinné deformační (in-plane bending) vibraci inner-surface (ouOH) a inner (inOH) hydroxylových skupin a náleží ve spektru dublet s  $\nu_{\max}$  při 934 ( $\delta_1$ ) a 913  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta_2$ ). Pro strukturu kaolinitu jsou dále typické translační módy vibrací hydroxylových skupin na vlnočtech 792 a 754  $\text{cm}^{-1}$ .

Nad oblastí omezenou vlnočty 1200 až 1000  $\text{cm}^{-1}$  se nachází valenční módy vibrací tetraedrické vrstvy ve struktuře kaolinitu. Pásy s maximem absorpce při vlnočtu 1032 a 1008  $\text{cm}^{-1}$  jsou přiřazeny asymetrické a symetrické valenční vibraci Si-O-Si můstku.

Maximum pásu valenční vibrace Si–O<sub>ap</sub> vazby apikálního kyslíku<sup>10)</sup> se ve spektru použitého kaolinu nachází na vlnočtu 1112 cm<sup>-1</sup>. Na vlnočtech 698, 470 a 431 cm<sup>-1</sup> se v uvedeném pořadí nachází perpendikulární a deformační módy Si-O vazby. Pás, který ve spektru dosahuje maxima vlnočtu absorpce při 537 cm<sup>-1</sup> náleží deformaci Si-O-Al můstku, tj. apikálnímu kyslíku, který propojuje tetraedrickou a dioktaedrickou síť ve struktuře fylosilikátů.

**Elektronová mikroskopie** (obr.4.4) ukazuje agregáty kaolinitu různé velikosti a náhodné orientace, které se skládají z různého počtu sloupců hexagonálních destičkovitých částic o tloušťce 100 nm.



**Obr.4.4:** Struktura agregátu kaolinitu před a po dehydroxylaci.

Průběh dehydroxylace je spojený s deformací těchto částic, která vede ztrátě uspořádání vrstevnaté struktury agregátu a růstu vzdálenosti mezi částicemi v důsledku delaminace.

## 4.2 Kinetika dehydroxylace

Chování jílových zemin při zahřívání zůstává vděčným objektem studia celé řady výzkumných pracovišť po celém světě již od dob Le Chateliera, který v osmdesátých letech 19. stol. studoval tepelný rozklad karbonátů a jílových minerálů. Na mechanismus dehydroxylace kaolinitu, však dosud nepanuje jednotný názor. Přestože je kinetika dehydroxylace kaolinitu je již řadu let intenzivně studována, nicméně dosud nepanuje jednotný názor na mechanismus této reakce [28].

---

<sup>10)</sup> Apikální kyslíky ve struktuře fylosilikátů vzájemně propojují tetraedrickou a dioktaedrickou síť.

Ke studiu průběhu procesů, které kalcinaci kaolinitu provází, bylo použito celé řady metod, z nichž jsou TA metody již tradičně nejvíce používány. Přehled experimentálních technik, které byly k vyšetření kinetiky dehydroxylace kaolinitu použity, uvádí společně s hodnotami zdánlivé aktivační energie a frekvenčního faktoru tab.4.2.

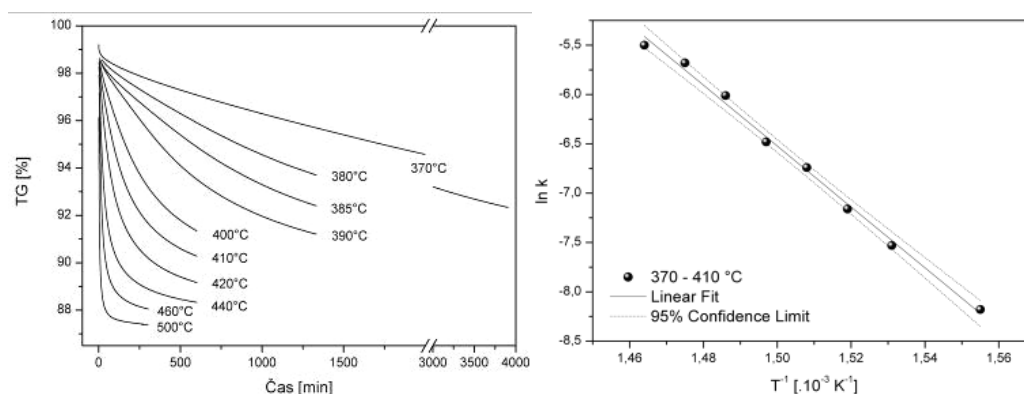
**Tab.4.2:** Přehled literatury zaměřené na studium kinetiky dehydroxylace kaolinitu.

Metoda stanovení	Experimentální technika	Označení	Specifikace použité techniky	Označení	$E_A$ [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	Pozn.
Termická analýza (TA)	Termogravimetrická analýza	TGA	Neisoterní termogravimetrická analýza	TGA	~197	450-600°C; F <sub>1</sub> , A <sub>1</sub> a A <sub>3</sub>
					163	F <sub>2</sub>
					227 ± 1	F <sub>3</sub>
		Isoterní termogravimetrická analýza	ITGA	208	F <sub>2</sub>	
				257 ± 8	pod teplotou 410 °C, F <sub>2</sub>	
				202 ± 3	nad teplotou 410 °C, F <sub>3</sub>	
	140 - 300					
Diferenciální termogravimetrická analýza	DTG	---	---	195 ± 2	Kissingerova rovnice.	
Diferenční termická analýza	DTA	Neisoterní DTA	---	178	Kissingerova rovnice.	
Termická analýza s detekcí uvolněných plynů	EGA	Neisoterní EGA	---	---	227 ± 1	Kissingerova rovnice.
Termická analýza řízená rychlostí rozkladu vzorku	SCTA	Controlled Rate Thermal Analysis	---	CRTA <sup>2)</sup>	233 ± 15	10 <sup>-3</sup> hPa; D <sub>3</sub>
					188 ± 10	5 hPa; F <sub>1</sub>
Molekulární spektroskopie	Hmotnostní spektroskopie	MS	---	---	145 ± 15	280-600°C,

<sup>1)</sup> Controlled transformation rate evolved gas analysis.

<sup>2)</sup> Controlled Rate Thermal Analysis.

**K izoternímu stanovní mechanismu a kinetiky dehydroxylace kaolinitu, která probíhá v intervalu teploty 370 až 500 °C, byla použita termogravimetrická analýza [14].**



**Obr.4.5:** Izoterní TGA a stanovení kinetických parametrů z Arrheniova grafu.

Pro získání informací o kinetice a mechanismu studovaného děje byla použita linearizační procedura, která je založena na výpočtu rychlostní konstanty pro nejvíce pravděpodobný mechanismus studovaného děje, o kterém se rozhoduje na základě hodnoty koeficientu determinizmu (tab.4.3).

**Tab.4.3:** Stanovení mechanismu dehydroxylace kaolinitu.

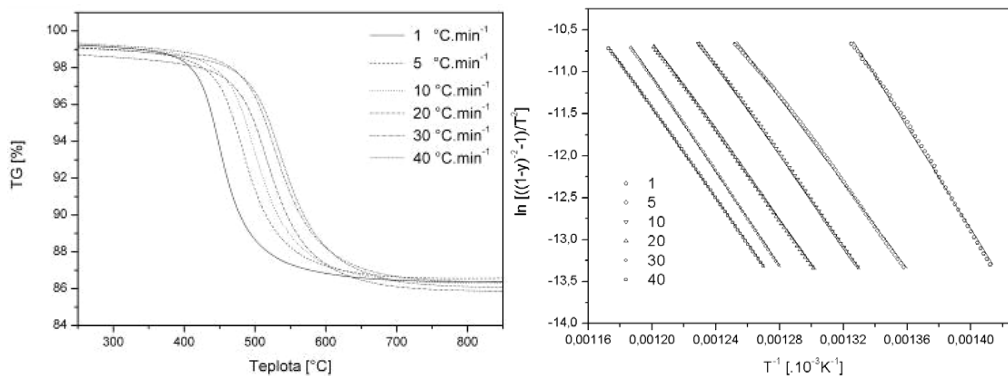
Kinetická rovnice	Ozn.	Určujícím krokem je rychlost	Rovnice $g(y) = kt$	Teplota [°C]			
				370	410	415	500
				$R^2$			
Reakce II. řádu	F2	chemické reakce	$(1-y)^{-1}-1$	<b>0,997</b>	<b>0,994</b>	0,898	0,938
Reakce III. řádu	F3		$(1-y)^{-2}-1$	0,970	0,993	<b>0,998</b>	<b>0,997</b>
J-M-A-Y-K eq.	F1	nukleace	$-\ln(1-y)$	0,974	0,937	0,472	0,573
Janderova rov.	D3	3D difúze	$[1-(1-y)^{1/3}]^2$	0,938	0,974	0,905	0,941

Průběh dehydroxylace kaolinitu je na intervalu teploty 370 až 410 °C řízený rychlostí reakce druhého řádu ( $F_2$ , tab.4.3). Reakční řád se nad teplotou 410 zvyšuje, takže v intervalu teploty 415 až 500 °C průběh rozkladného děje nejlépe vystihuje kinetická rovnice reakce třetího řádu ( $F_3$ ).

**Neizotermní stanovení** kinetiky dehydroxylace [15] je založeno na konstitutivní rovnici:

$$4.8 \quad \ln\left(\frac{g(y)}{T^2}\right) = \left[ \ln \frac{AR}{\Theta E_A} \left(1 - \frac{2RT}{E_A}\right) \right] - \frac{E_A}{R} \frac{1}{T} \cong \ln\left(\frac{AR}{\Theta E_A}\right) - \frac{E_A}{R} \frac{1}{T} .$$

Typický průběh TGA křivek dehydroxylace kaolinitu, které byly měřeny s rychlostí intervalu od 1 do 40 °C·min<sup>-1</sup>, je na obr.4.6. Na záznamu je patrný posun teploty rozkladu k vyšším teplotám při použití vyšší rychlosti ohřevu.



**Obr.4.6:** Neizotermní TGA kaolinitu Sedlec Ia a vyhodnocení  $E_A$ .

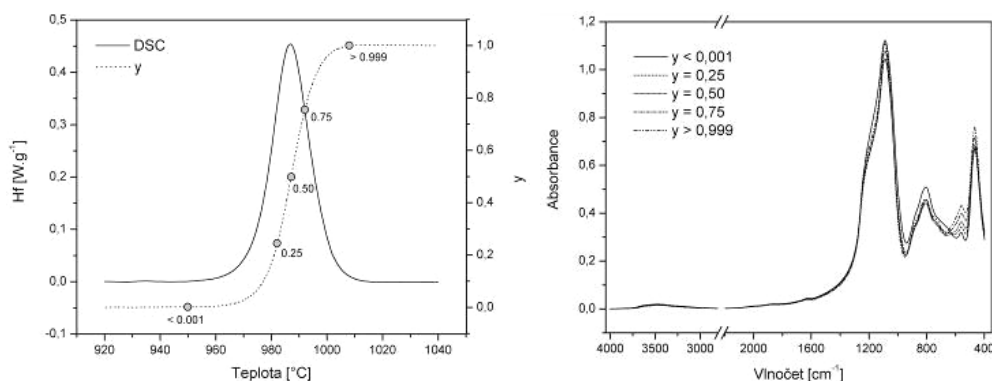
Nejpravděpodobnější mechanismus procesu byl stejně jako v případě linearizační procedury izotermního stanovení vyhodnocen na základě koeficientu determinizmu. Nejlepších výsledků bylo dosaženo pro děj řízený rychlostí reakce třetího řádu ( $F_3$ ). Hodnota  $E_A$  a  $A$  byla stanovena na  $227 \pm 1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  a  $(9.4 \pm 0.3) \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ .

### 4.3 Tvorba Al-Si spinelu

Původní práce zabývající se procesy, které probíhají při následném tepelném zpracování metakaolinu, předpokládali rozklad kaolinu na  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{SiO}_2$  [29]. Uvedené zjištění, že tvořící se kubická fáze se spinelovou strukturou je gama modifikace oxidu hlinitého, bylo dále potvrzeno dalšími autory [30,31].

Popsaný průběh rozkladu kaolinitu na oxidové složky není z termodynamického hlediska výhodný. Navíc je pravděpodobné, že by se vzniklý  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  transformoval na modifikaci  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  a mullit by se tvořil při vyšších teplotách, než je experimentálně pozorováno [1,29]. Podle práce publikované Brindleyem a Nakahirem vzniká fáze označovaná jako defektní nebo Al-Si spinel (rov.4.2) přibližného složení  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$  ( $\text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{12}$ ), což bylo potvrzeno prací dalších autorů [17,23,32,33]. Shody v pohledu na průběh tepelných transformací však nebylo dosud dosaženo [29].

Při použité rychlosti ohřevu  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  se exotermní efekt krystalizace defektního Al-Si spinelu objevuje při teplotě  $986\text{ }^\circ\text{C}$  (obr.4.7). Extrapolovaný počátek a konec píku se nachází při teplotě  $974$  a  $1001\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Obr.4.7:** DSC pík vzniku Al-Si spinelu použitý pro vyjádření závislosti stupně přeměny na teplotě. Vyznačené body odpovídají teplotě, na kterou byl analyzovaný vzorek zahříván.

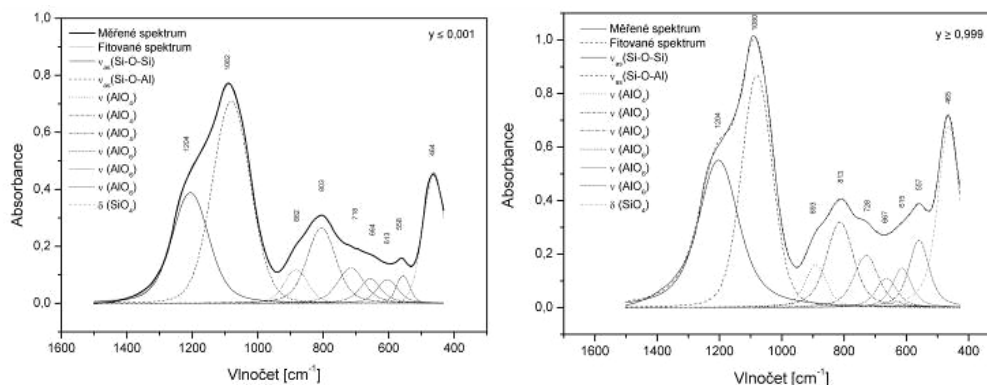
Po odečtení baseline byl pík integrován a získaná data byla použita pro stanovení stupně konverze. Použití závislosti parametrů IČ spektra na stupni přeměny namísto teploty může poskytnout mnohem obecnější výsledky než závislost na teplotě. Interpretace spektra a změny ve vlnočtu maxima absorpce i intenzity pásů ve spektru analyzovaného vzorku jsou uvedeny v tab.4.4.



**Tab.4.4:** Změny pásů ve spektru kalinu zahřátého na teplotu krystalizace defektního spinelu.

$y_T$	$T$ [°C]	$\nu_{\max}$ [cm <sup>-1</sup> ] / Absorption intensity [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
Band assignment		$\nu_{as}(\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv)$ $\nu_{as}(\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Al}\equiv)$	$\nu(\text{Al}-\text{O})$ in $(\text{AlO}_4)$ tetrahedron	$\nu(\text{Al}-\text{O})$ in $(\text{AlO}_6)$ octahedron	$\delta(\equiv\text{Si}-\text{O})$ in $(\text{SiO}_4)$ tetrahedron

Vlnočet maxima pásu antisymetrické valenční vibrace  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Al}\equiv$  roste se stupněm konverze. Největší intenzity píku bylo dosaženo pro stupeň konverze 0,5. S pokračující přeměnou se pík  $\nu_{as}$  ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ) i  $\delta(\equiv\text{Si}-\text{O})$  stává v důsledku rostoucího obsahu  $\text{SiO}_2$  mnohem výraznější.



**Obr.4.8:** Proložení spektra Voightovou funkcí pro stupeň přeměny  $\leq 0,001$  a  $\geq 0,999$ .

Aby bylo možné získat víc detailní informace o změnách, které provází přeměnu nevýrazně krystalického metakaolinitu na Al-Si spinel, bylo spektrum jednotlivých vzorků proloženo Voightovou funkcí (obr.4.8). Poměr intenzit pásů ( $R_{as}$ ), které náleží antisymetrické valenční vibraci  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Al}\equiv$  a  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  můstku závisí exponenciálně na stupni konverze:

$$4.9 \quad R_{as} = 1.91 - 0.06 \exp \left[ -\frac{y}{0.67} \right].$$

Exponenciální závislost na stupni konverze vykazuje také poměr intenzit stretchingu  $\text{Al}-\text{O}$  v tetraedru  $(\text{AlO})_4$  a oktaedru  $(\text{AlO})_6$ :

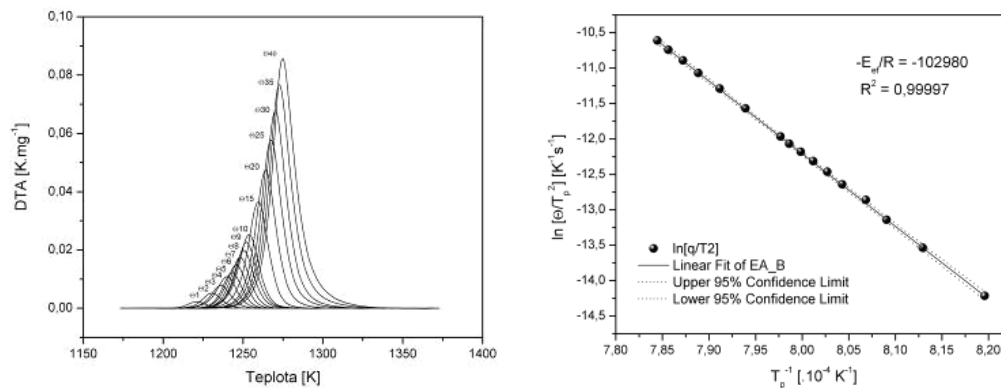
$$4.10 \quad R_s = 1.51 + 1.26 \exp \left[ -\frac{y}{0.33} \right].$$

Použitím uvedených závislostí lze ze změřeného infračerveného spektra vzorku vypočítat stupeň konverze, kterého materiál v průběhu tepelného zpracování dosáhl.

**Stanovení aktivační energie** studovaného procesu pomocí Kissingerovy rovnice:

$$4.11 \quad \ln \left[ \frac{\Theta}{T_p^2} \right] = \ln \left[ \frac{n(1-y_m)^{n-1} AR}{E_A} \right] - \frac{E_A}{RT_p} = \text{const.} - \frac{E_A}{RT_p} \cdot$$

Vztah využívá posunu teploty maxima krystalizačního píku se změnou rychlosti ohřevu. Na obr.4.9 je zobrazena změna profilu DTA píku, který odpovídá krystalizaci defektního spinelu, s rychlostí ohřevu od 1 do 40 °C·min<sup>-1</sup>. V uvedeném intervalu  $\Theta$  se teplota maxima tohoto exotermního efektu se zvyšuje z 947,4 na 1001,6 °C.



**Obr.4.9:** Vliv rychlosti ohřevu na profil píku krystalizace defektního spinelu stanovení  $E_A$  z Kissingerova grafu.

Zdánlivá aktivační energie krystalizace defektního spinelu, byla stanovena graficky vynesáním  $\ln [\Theta/T_p^2]$  oproti reciproké teplotě. Ze směrnice přímky Kissingerova grafu (obr.4.9) byla pro  $E_A$  vypočtena hodnota  $856 \pm 2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Na **mechanismus krystalizace** lze usoudit z tvarového faktoru píku (Avramiho faktor), který lze vypočítat ze vztahu [34]:

$$4.12 \quad n = \frac{2,5}{w_{1/2}} \frac{T_p^2 R}{E_A} \cdot$$

Průměrná hodnota Avramiho parametru vypočtená z vztahu 4.12 je  $3,08 \pm 0,03$ . Tato hodnota indikuje okamžitou objemovou nukleaci nové fáze a následný trojrozměrný růst zárodků nové fáze. Výsledky uvedené v tomto oddílu byly publikovány v práci [17].

## 5 Závěrečné shrnutí

V této práci byl studován mechanismus a kinetika dehydroxylace kaolinitu středně uspořádané struktury na metakaolinit a fázová transformace metakaolinitu na defektní spinel.

Mezi typické vlastnosti kaolinitu patří dehydroxylace při zahřívání, která probíhá mezi 400 – 700 °C. Produktem rozkladu je metakaolin s nevýrazně krystalickou strukturou příbuznou kaolinitu, ze kterého při teplotě 950 °C krystalizuje kubická fáze defektního spinelu  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ . Termodynamicky stabilními produkty při pálení kaolinitu jsou mullit ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) a cristobalit ( $c\text{-SiO}_2$ ).

Bylo zjištěno, že mechanismus dehydroxylace závisí na teplotě. Při teplotě pod 410 °C je průběh procesu řízený rychlostí reakce 2. řádu ( $F_2$ ). Nad touto teplotou se řád reakce zvyšuje a rychlost rozkladného děje limituje rychlost reakce třetího řádu ( $F_3$ ). Přehled hodnot stanovených parametrů uvádí následující tabulka:

**Tab.5.1:** Přehled stanovených kinetických parametrů dehydroxylace.

Metoda	$E_A$ [ $\text{kJ} \times \text{mol}^{-1}$ ]	$A$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	Reference
Izotermní TGA	257 / 202	$1,9 \cdot 10^{19} / 2,9 \cdot 10^{15}$	[14]
Neizotermní TGA	227	$9,40 \cdot 10^9$	[15]
EGA	242	$2,21 \cdot 10^8$	[16]
DTG	195	$8,58 \cdot 10^{14}$	[18]

Z porovnáním získaných hodnot s literaturou (tab.4.2) plyne dobrá shoda, neboť nejčastěji jsou publikovány hodnoty z intervalu 150 až 250  $\text{kJ} \times \text{mol}^{-1}$ .

Průběh vzniku kubické fáze s defektní spinelovou strukturou, která krystalizuje z metakaolinitu na teplotním intervalu od 930 do 1020 °C se zdá být silně ovlivněn experimentálními podmínkami, kterých bylo použito při přípravě vzorku. Výsledky podporují vznik substitučního tuhého roztoku  $\text{SiO}_2$  v  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , přičemž rozsah substituce závisí na rychlosti ohřevu.

Kinetika krystalizace defektního spinelu byla vyhodnocena s použitím Kissingerovy rovnice s použitím DTA, kde byl sledován posun maxima teploty píku s rychlostí ohřevu na intervalu od 1 do 40  $^\circ\text{C} \times \text{min}^{-1}$ . Zdánlivá aktivační energie procesu byla stanovena na  $856 \pm 2 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$ . Hodnota kinetického (Avramiho) parametru je  $3,08 \pm 0,03$ . To odpovídá mechanismu okamžité nukleace nové fáze a následný trojrozměrný růst vzniklých zárodků nové fáze.

## 6 Použitá literatura

---

- [1] J. Hlaváč, *Základy technologie silikátů*, Druhé, upravené vydání, vydalo: SNTL – Nakladatelství technické literatury, Praha 1988.
- [2] Z. Weiss, M. Kužvart, *Jílové minerály, Jejich nanostruktura a využitím*, vydalo: Karolinium, Praha 2005. ISBN: 80-246-0868-5.
- [3] M. Chvátal, *Úvod do systematické mineralogie*, První vydání, vydal: Silikátový svaz, Praha 2005. ISBN: 86821-11-5.
- [4] V. Hanykýř, J. Kutzendörfer, *Technologie keramiky*, druhé vydání, vydal: Silikátový svaz, Praha 5, 2008. ISBN: 978-80-86821-48-1.
- [5] H.H. Murray, Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview, *Applied Clay Science* 17 (2000) 207–221.
- [6] Kolektiv autorů, *Výkladový slovník z oborů keramiky, žáruvzdorných materiálů, skla a maltovin*, První vydání, Vydala: ČSVTS – Silikátová společnost České republiky, Praha 2002. ISBN 80-02-01504-5.
- [7] J. Rath, Z. Pospíšil a kolektiv, *Jemná keramika, metodika měření a zkoušek*, Vydalo: SNTL – Nakladatelství technické literatury, Praha 1988.
- [8] P. Pytlík, R. Sokolář, *Stavební keramika, technologie, vlastnosti a využití*, vydalo: CERM (2002) Brno. ISBN: 80-7204-234-3.
- [9] V. Hanykýř, J. Havrda, *Speciální technologie keramiky I.*, vydalo: SNTL (1985) Praha. ISBN: 80-7204-193-2.
- [10] Y. Liang, S.P. Dutta: Application trend in advanced ceramic technologies. *Techinovation* 21 (2001) 61 – 65.
- [11] 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.
- [12] P. Barret, *Kinetika heterogenních reakcí v soustavách tuhá látka – plyn*, Přeložil: E. Erdős, Č. Černý, Vydala: Academica, nakladatelství Československé akademie věd, Praha 1978.
- [13] P. Ptáček, *Mechanismus a kinetika tepelných přeměn kaolinitu v technologii silikátů a pokročilé technické keramiky*, habilitační práce, Brno 2011.
- [14] 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.
- [15] P. Ptáček, D. Kubátová, J. Havlica, J. Brandštetr, F. Šoukal, T. Opravil, The non-isothermal kinetics analysis of the thermal decomposition of kaolinite by thermogravimetric analysis, *Powder Technology* 204 (2010) 222 – 227.

- 
- [16] P. Ptáček, F. Šoukal, T. Opravil, M. Nosková, J. Havlica, J. Brandštetr, The non-isothermal kinetics analysis of the thermal decomposition of kaolinite by Effluent Gas Analysis technique, *Powder Technology* 203 (2010) 272 – 276.
- [17] 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
- [18] P. Ptáček, F. Šoukal, T. Opravil, J. Havlica, J. Brandštetr, The kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by DTG technique, *Powder Technology* 208 (2011) 20 – 25.
- [19] Petr Ptáček, František Šoukal, Tomáš Opravil, Magdaléna Nosková, Jaromír Havlica, Jiří Brandštetr, Mid-infrared spectroscopic study of crystallization of cubic spinel phase from metakaolin, *Journal of Solid State Chemistry* 184 (2011) 2661-2667.
- [20] Petr Ptáček, Magdaléna Nosková, František Šoukal, Tomáš Opravil, Jaromír Havlica and Jiří Brandštetr, the chapter 12 (pages 221 - 258): Activation of Bentonite and Talc by Acetic Acid as a Carbonation Feedstock for Mineral Storage of CO<sub>2</sub>, *Atomic Absorption Spectroscopy*, Edited by Muhammad Akhyar Farrukh, Publisher: InTech, 2012. ISBN 978-953-307-817-5.
- [21] J.D. MacKenzie, I.W.M. Brown, R.H. Meinhold and M.E. Bowden, *J. Am. Ceram. Soc.* 68 (1985) 293 – 297.
- [22] K. Heide, M. Földvari, High temperature mass spectrometric gas-release studies of kaolinite Al<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>] decomposition, *Thermochimica Acta* 446 (2006) 106–112.
- [23] V. Balek, M. Murat, The emanation thermal analysis of kaolinite clay minerals, *Thermochimica Acta* 282–283 (1996) 385–397.
- [24] 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.
- [25] M. Chmielová, Z. Weiss, Determination of structural disorder degree using an XRD profile fitting procedure. Application to Czech kaolins, *Applied Clay Science* 22 (2002) 65–74.
- [26] J. Kristóf, J. Mink, E. Horváth, M. Gábor, Intercalation study of clay minerals by Fourier transform infrared spectroscopy, *Vibration Spectroscopy* 5 (1993) 61 – 67.
- [27] 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.

- 
- [28] 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.
- [29] I. M. Low, R.R. McPherson, The structure and composition of Al-Si spinel, *Journal of Material Science Letter* 7 (1988) 1196-1198.
- [30] H. Schneider, K. Okada, J. A. Pask, *Mullite and mullite ceramics*, John Wiley (1994) Chichester.
- [31] A. kr. Chakraborty, S. Das, Al-Si spinel phase formation in diphasic mullite gels, *Ceramics International* 29 (2003) 27-33.
- [32] 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.
- [33] W. Brindley, M. Nakahira, The Kaolinite-Mullite Reaction Series: III. The high temperature phases, *Journal of the American Ceramic Society* 42 (1959) 319 - 324.
- [34] T. Takei, Y. Kameshima, A. Yasumori, K. Okada, Crystallization kinetics of mullite from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses under non-isothermal conditions, *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001) 2487-2493.