



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**APLIKACE METAMASTKU V ANORGANICKÝCH
MATERIÁLECH**

META-TALC APPLICATION IN INORGANIC MATERIALS

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Jan Bednárek

ŠKOLITEL

SUPERVISOR

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.

BRNO 2019

Zadání dizertační práce

Ústav: Ústav chemie materiálů Akademický rok: 2018/19
Student: Ing. Jan Bednárek
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.

Název dizertační práce:

Aplikace metamastku v anorganických materiálech

Zadání dizertační práce:

Dizertační práce bude zaměřena na studium procesů probíhajících během mechanochemického zpracování mastkové suroviny a na sledování vlivu doby a podmínek tohoto zpracování na strukturu, morfologii a teplotní chování aktivovaného materiálu.

Součástí práce bude hodnocení přípravy rentgeno–amorfni delaminované a dehydroxylované mastkové suroviny (metamastku) jak z hlediska mechanochemické aktivace, tak i z hlediska následného tepelného zpracování (kalcinace) meziprojektu připraveného mechanochemickými procesy.

Bude proveden i základní screening z hlediska reaktivity připraveného metamastku ve spojení s možností jeho potenciálního uplatnění v technologiích anorganických pojiv.

Termín odevzdání dizertační práce: 15.9.2019:

Ing. Jan Bednárek
student(ka)

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 2.9.2018

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá možnostmi přípravy a charakterizací rentgeno-amorfní delaminované a dehydroxylované mastkové fáze – tzv. metamastku, který by mohl najít využití jako výchozí surovina pro přípravu hořečnato-křemičitých analogů geopolymérů. V průběhu práce byly sledovány změny struktury a morfologie mastkové suroviny. Pro účely práce byly využity dvě různé mastkové suroviny – chloritická a dolomitická. Celý proces přípravy metamastku a jeho reaktivity byl studován pomocí četných instrumentálních technik, jako jsou rentgenová difrakce, simultánní termogravimetrická a diferenční termická analýza, infračervená spektroskopie, skenovací elektronová mikroskopie nebo laserová analýza velikostí částic.

Metamastek lze připravit mechanochemickou aktivací mastkové suroviny a následnou kalcinací produktu aktivace. Mechanochemická aktivace vede k rozbití původní krystalické struktury suroviny a k přetržení většiny vazeb, čímž vzniká prakticky amorfní a delaminovaný produkt. Většina hydroxylových skupin je převedena na molekuly vody, které zůstávají adsorbované nebo koordinované ve struktuře suroviny. Během kalcinace dojde k odstranění těchto molekul ze struktury produktu aktivace.

ABSTRACT

This thesis is focused at possibilities of preparation and characterization of XRD-amorphous delaminated and dehydroxylated talc phase – meta-talc, which can have its potential application and a starter material for a preparation of magnesium-silicate analogues of geopolymers. Changes in structure and morphology of talc ore were observed during this work. For the purposes of this research, two various talc ores – chloritic and dolomitic were examined. Whole process of meta-talc preparation was examined with whole scale of instrumental techniques such as X-ray diffraction, simultaneous thermogravimetric a differential thermal analysis, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy or laser analysis of particle size.

Meta-talc can be obtained via mechanochemical activation of talc ore with subsequent calcination. Mechanochemical treatment lead to destruction of original crystal structure and breaking of original bonds, i.e. the product of this treatment was almost amorphous and delaminated. Most of hydroxyl groups were converted to molecules of water which remained adsorbed or coordinated in ore structure. These molecules were removed during calcination step.

KLÍČOVÁ SLOVA

Metamastek, mastek, mechanochemická aktivace, vibrační mlýn, attritor, kalcinace, izotermická kalorimetrie, anorganická pojiva

KEYWORDS

Meta-talc, talc, mechanochemical treatment, vibration mill, attritor, calcination, isothermal calorimetry, inorganic binders

BEDNÁREK, Jan. *Aplikace metamastku v anorganických materiálech*. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/122356>. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Jaromír Havlica.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval vedoucímu mé dizertační práce prof. Ing. Jaromíru Havlicovi, DrSc. za odborné rady a pečlivé vedení v průběhu vypracování této práce a svému školiteli specialistovi doc. Ing. Františku Šoukalovi, Ph.D. za praktické připomínky během práce. Dále bych rád poděkoval Ing. Pavlu Šilerovi, Ph.D. za cenné rady v průběhu doktorského studia a Prof. Dr. rer. nat. Albrechtu Wolterovi a jeho týmu za umožnění získání cenných zkušeností během stáže na Institutu nekovových materiálů na TU Clausthal v Německu. Mé poděkování rovněž patří celé pracovní skupině Anorganické materiály na Centru materiálového výzkumu a také Ing. Juliáně Drábikové, Ph.D. a Ing. Petru Sedláčkovi, Ph.D. za provedení analýz nezbytných pro vypracování této práce. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat celé své rodině a přátelům za podporu v průběhu celého studia.

OBSAH

1	Úvod.....	8
2	Cíle práce.....	10
3	Teoretická část.....	11
3.1	Fylosilikáty	11
3.1.1	Struktura fylosilikátů	11
3.1.2	Tetraedrická síť.....	11
3.1.3	Oktaedrická síť	12
3.1.4	Propojení sítí ve fylosilikátech	12
3.1.5	Klad vrstev ve fylosilikátech	13
3.1.6	Soustava MgO-SiO ₂	14
3.2	Metakaolin	17
3.2.1	Kaolin	17
3.2.2	Zdroje a výroba metakaolinu	18
3.2.3	Fyzikální vlastnosti a chemické složení metakaolinu.....	20
3.2.4	Využití metakaolinu jako pojivového materiálu	20
3.2.5	Využití metakaolinu v betonech	21
3.2.6	Reakční mechanismus	22
3.2.7	Alkalická aktivace	22
3.2.8	Reakce metakaolinu s kyselinou fosforečnou	23
3.2.9	Využití metakaolinu v keramických technologiích	24
3.2.10	Využití metakaolinu jako sorbentu	25
3.2.10.1	Využití geopolymérů na bázi metakaolinu pro adsorpci těžkých kovů....	26
3.3	Mechanochemie	27
3.3.1	Specifika mechanochemických procesů	27
3.3.2	Mechanochemické reaktory.....	27
3.3.3	Sledování mechanochemických procesů	27
3.3.4	Fázové přechody.....	28
3.3.5	Mechanochemická aktivace kaolinitu	28
3.3.5.1	Tepelné chování mechanochemicky aktivovaného kaolinitu	29
3.3.5.2	Příprava pucolánů mechanochemickou aktivací kaolinitu	32
3.3.6	Mechanochemická aktivace mastku	33
4	Experimentální část.....	34
4.1	Analýza vstupních surovin.....	34
4.2	Příprava vzorků	38

4.2.1	Mechanochemická aktivace mastku	38
4.2.1.1	Vibrační mlýn	38
4.2.1.2	Attritor	39
4.2.1.3	Orientační stanovení energie mletí	42
4.2.2	Kalcinace delaminovaného mastku	42
4.2.3	Sledování reaktivity připravených vzorků s roztoky aktivátorů.....	43
4.3	Použité metody a přístroje pro analýzu vstupních surovin a produktů	44
4.3.1	Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem.....	44
4.3.2	Rentgenová difrakční analýza	44
4.3.3	Simultánní termogravimetrická a diferenční termická analýza	46
4.3.4	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací	47
4.3.5	Rentgenová fotoelektronová spektrometrie	48
4.3.6	Skenovací elektronová mikroskopie.....	49
4.3.7	Laserová analýza velikostí částic	50
4.3.8	Stanovení měrného povrchu metodou BET	51
4.3.9	Izotermická kalorimetrie.....	52
5	Výsledky a diskuze.....	53
5.1	Mechanochemická aktivace mastkové suroviny	53
5.1.1	Vliv na strukturu materiálu.....	53
5.1.2	Vliv mletí na morfologii materiálu	67
5.1.3	Výsledky termických metod	69
5.1.4	Orientační stanovení energie mletí	77
5.2	Kalcinace mechanochemicky upravené suroviny	78
5.2.1	Vliv kalcinace na fázové složení suroviny	78
5.2.2	Vliv kalcinace na morfologii suroviny	82
5.2.3	Vliv kalcinace na chování při termické analýze	83
5.3	Reaktivita připravených vzorků	94
5.3.1	Reaktivita v zásaditém prostředí.....	94
5.3.1.1	Reakce s NaOH.....	94
5.3.1.2	Reakce s KOH	106
5.3.1.3	Reakce s Na ₂ CO ₃	109
5.3.1.4	Reakce se sodným vodním sklem	111
5.3.1.5	Reakce s Ca(OH) ₂	114
5.3.2	Reaktivita v kyselém prostředí	117
5.3.2.1	Reakce s H ₃ PO ₄	117

6	Závěr.....	121
7	Seznam použité Literatury	124
8	Seznam použitých zkratek.....	134
9	Přílohy	135
9.1	Příloha 1: Křivky distribuce velikostí částic	135

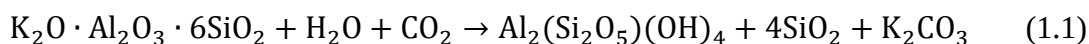
1 ÚVOD

Přestože se pojem mechanochemické operace používá v literatuře ve stále větší míře, je pořád poměrně náročné kvalifikovaně popsat fyzikálně-chemické děje při destrukci krystalové struktury, jež byla zapříčiněna mechanickým atakem povrchu při mletí. Celý proces působí, jako by lokální přenos energie probíhal velmi intenzivně, avšak v řadě po sobě následujících velmi krátkých impulzů. Popis energetické bilance u mechanochemických reakcí je dále komplikován dalším významným parametrem – transportem energie do jádra mleté částice. Zde je třeba počítat s relaxací struktury, tím pádem její povrchová destrukce probíhá pouze částečně. K rozbití částice je potřebné, aby množství naakumulované energie dosáhlo určité hranice, a lze spekulovat, že pro úplnou destrukci je třeba, aby toto množství energie bylo shodné s energií částice.

V tomto bodě vyvstává poměrně důležitá otázka a to – co je produktem této destrukce? Co se týče popisu dodané energie, dle teorie mletí je nejschůdnější cestou popsat tuto energii pomocí zvětšení povrchu mleté látky, kterého se zásluhou této energie dosáhne. Z chemického hlediska je však nutno vzít v potaz, že konkrétně vrstevnaté materiály jsou na jisté úrovni anizotropní, tudíž bude docházet k přednostní destrukci jejich struktury po vrstvách (delaminace). Anizotropie nám u těchto materiálů komplikuje výpočet Gibbsovy energie a následné porovnání vypočtené hodnoty s daty získanými pomocí termochemických metod. Pro sestavení odpovídající relace je třeba prozkoumat transformaci mechanické energie do reakčního procesu a do tvorby nové struktury produktu.

Z chemického hlediska probíhá v dvojfázovém systému složeném z pevných částic a kapaliny nebo plynu chemická reakce v tenké vrstvě na povrchu částice, který má sám o sobě odlišné vlastnosti než vnitřní část pevného mletého media. Jistým východiskem pro popis změn hybností a energií, které se vymění během srážek mletých částic s agregáty mlecího zařízení nebo mezi sebou, by mohly být vhodné numerické modely. Pořád je však nutno brát v potaz komplikaci v podobě zhodnocení transportu energie od povrchu částice do jejího jádra. Je tedy zřejmé, že i když zahrneme do mechanismu mlecího procesu geometrické a fyzikální parametry dynamicky se měnícího systému, stále potřebujeme pro chemický popis informace o změnách struktury povrchu a vlivu teploty a tlaku, které nám popisují přeměnu v tepelnou energii a mohou nám umožnit hodnocení termodynamických parametrů reakce v teplotním a tlakovém poli.

Jistým ukazatelem efektivity procesu mletí může být charakterizace destrukce jednotlivých částic v průběhu mlecí operace. Z tohoto důvodu může být užitečné porovnání materiálů s různou tvrdostí. Nabízí se provést sledování destrukce částic třeba na materiálu s nízkou tvrdostí. Takovým materiálem je například přírodní mastek, který byl během geologických procesů vystaven značným teplotním a tlakovým extrémům. Taková přírodní surovina obsahuje vedle čistého mastku ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) často i další fáze, např. magnezit (MgCO_3), dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) nebo minerály skupiny chloritů. Přítomnost minerálů uhličitánů ve směsi materiálu může mít za následek, že při deformaci struktury materiálu dochází k interakci s plynnou fází obsahující jak vodu (H_2O), tak oxid uhličitý (CO_2). V této úvaze vycházíme z analogie formování kaolinitu v kaolinu, kde dochází při transformaci živců v prvním kroku k tvorbě kyseliny uhličitě (H_2CO_3). „Katalytický účinek“ vody tak spočívá v efektivnějším zachytu atmosférického CO_2 za vzniku H_2CO_3 , která interaguje s povrchy obsahujícími živce draselné (orthoklas $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), sodné (albit $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) nebo vápenaté (anortit $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), schopné tvořit málo rozpustné hydráty, viz např. rovnice (1.1):



S problematikou destrukce materiálů při mletí je spojen výše zmíněný pojem tvrdost. Je definován jako mechanická vlastnost materiálu vyjadřující odpor vůči vnikání jiného tělesa do povrchu.

Vzhledem k náročnosti posouzení chemických procesů je vhodné začlenit do práce porovnání procesů probíhajících v kaolinitu (resp. kaolinu) a v mastku. Snaha o takové hodnocení se projevuje i v názvu práce. Práce se zabývá procesem vzniku dehydratované fáze (metamastku) jakožto analoga metakaolinu, ačkoliv tento analog nebyl připraven termickým procesem, neboť by během termického zpracování došlo k okamžité rekrytalizaci mastku na enstatit. V minulosti však byly publikovány práce, které se zabývaly strukturními změnami mastku (hlavně z hlediska ztráty uspořádanosti struktury) v důsledku vysokoenergetického mletí. V rámci těchto prací byla publikována a patentována příprava „metamastku“ mechanochemickou aktivací mastkové suroviny. Metamastkem se v této práci rozumí produkty mechanochemického rozkladu mastku, případně mastkových surovin, a následné kalcinace těchto produktů při vhodné teplotě [1]. Tato práce se tedy zabývá zhodnocením mechanického působení na formování analoga metakaolinu a prověřováním možností jeho potenciálního využití jak ve velkoobjemových technologiích, tak i pro přípravu speciálních materiálů. Nejdůležitějším očekávaným výsledkem by měl být příspěvek do oblasti teorie mechanochemických reakcí.

2 CÍLE PRÁCE

- Dizertační práce bude zaměřena na studium procesů probíhajících během mechanochemického zpracování mastkové suroviny a na sledování vlivu doby a podmínek tohoto zpracování na strukturu, morfologii a teplotní chování aktivovaného materiálu.
- Součástí práce bude hodnocení přípravy rentgeno-amorfní delaminované a dehydroxylované mastkové suroviny (metamastku) jak z hlediska mechanochemické aktivace, tak i z hlediska následného tepelného zpracování (kalcinace) meziproduktu připraveného mechanochemickými procesy.
- Bude proveden i základní screening z hlediska reaktivity připraveného metamastku ve spojení s možnostmi jeho potenciálního uplatnění v technologiích anorganických pojiv.

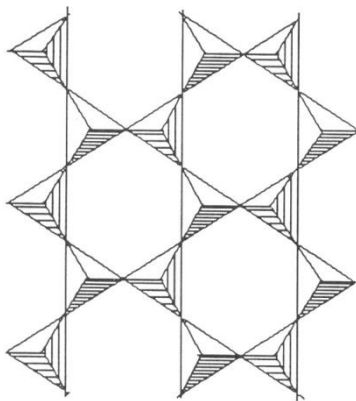
3 TEORETICKÁ ČÁST

3.1 Fylosilikáty

Fylosilikáty tvoří důležité oddělení 9. třídy minerálů (silikátů), do nějž se řadí slídy, chlorit, serpentín, mastek a jílové minerály. [2] Jsou to minerály, které mají vrstevnatou strukturu a splňují i další kritéria, která je řadí do tohoto oddělení. Velmi často používaným označením fylosilikátů je výše zmíněný pojem jílové minerály, který je však obecnějším termínem, neboť mezi jílové minerály řadíme nejen všechny fylosilikáty, ale i některé oxidy a hydroxidy, které dodávají jílové hmotě plasticitu a které ji vytvrzují po vypálení. [3]

3.1.1 Struktura fylosilikátů

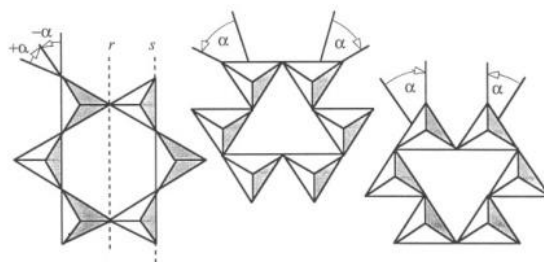
Základní stavební jednotkou všech fylosilikátů je tetraedr SiO_4 , který se třemi kyslíky propojuje do dvojrozměrných nekonečných sítí (viz Obr. 1), kolmých na směr $[001]$ [3], který odpovídá ose z v kartézském systému souřadnic, nebo též krystalografické ose c . Z hlediska celkové struktury se rozlišují tzv. planární fylosilikáty, kde sítě tetraedrů jsou skutečně rovinné (např. slídy, kaolinit) a neplanární fylosilikáty, ve kterých je periodicitu vrstev narušována nebo jsou vrstvy ohnuté, případně cylindricky stočené (např. antigorit, chrysotil (u obou lze chemické složení vyjádřit vzorcem $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [3])). Obecnou vlastností fylosilikátů je dokonalá štěpnost podle roviny (001) . [3]



Obr. 1: Schéma tetraedrické sítě složené z tetraedrů SiO_4 . Symetrie sítě je hexagonální. [3]

3.1.2 Tetraedrická síť

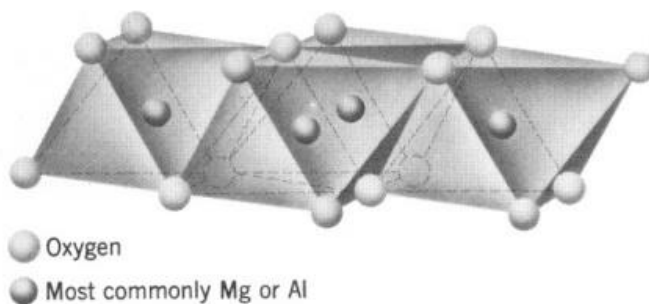
Základem struktury fylosilikátů je dvojrozměrně periodická síť tetraedrů SiO_4 (viz Obr. 1), kde tři ionty O^{2-} každého z nich jsou sdíleny se sousedními tetraedry a takto propojené tetraedry jsou uspořádány do sítí o obecném vzorci $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ [3],[4]. Kyslíky, umístěné v základnách tetraedrů, se označují jako bazální kyslíky nebo též siloxanový povrch. Zbylé, tzv. apikální kyslíky nejsou sdíleny s ostatními tetraedry, nýbrž se nacházejí v oktaedrické koordinaci s kationty např. Al nebo Mg, příslušícími rovině sousedící bezprostředně nad těmito kyslíky. [4] V ideálním případě má tetraedrická síť hexagonální symetrii. Do tetraedrických pozic však mohou vstupovat i atomy hliníku, které mohou obsadit maximálně $\frac{1}{2}$ tetraedrů. V takovémto případě se tetraedrická síť deformuje a její symetrie je tím pádem nižší než jak by odpovídalo hexagonální symetrii (viz Obr. 2). [3]



Obr. 2: Deformace tetraedrické sítě při izomorfním zastupování Al za Si. [3]

3.1.3 Oktaedrická síť

Nedílnou součástí struktury fylosilikátů jsou sítě oktaedrů $M(O,OH)_6$, které spolu sdílejí nejen vrcholy, ale i polovinu hran. Oktaedry jsou seskládány plochou oktaedru kolmo k [001], takže tři anionty kyslíku (nebo hydroxyly) tvoří spodní vrstvu, tři anionty tvoří horní vrstvu a mezi vrstvami jsou uloženy oktaedrické kationty, nejčastěji Al, Fe a Mg (Obr. 3). [3]



Obr. 3: Horní a dolní vrstva aniontů kyslíku v oktaedru, mezi nimiž je uložena vrstva kationtů. [3]

Podle obsazení strukturních pozic v oktaedrické síti rozlišujeme trioktaedrické sítě obsazované dvojmocnými kationty (nejčastěji Fe a Mg) tak, že všechny oktaedrické pozice jsou obsazeny (tzv. vrstva brucitového typu), a dioktaedrické sítě obsazované trojmocnými kationty (nejčastěji Al a Fe) tak, že dvě ze tří oktaedrických pozic jsou obsazeny a třetí je vakantní (vrstva gibbsitového typu).

Ve strukturách skutečných minerálů existuje velké množství izomorfních záměn a poruch v periodicitě, takže za dioktaedrickou síť je považovaná taková, kde na tři oktaedrické pozice připadá průměrně více než 2,5 kationtu a trioktaedrická je taková, kde je tento počet menší než 2,5 kationtu. [3]

3.1.4 Propojení sítí ve fylosilikátech

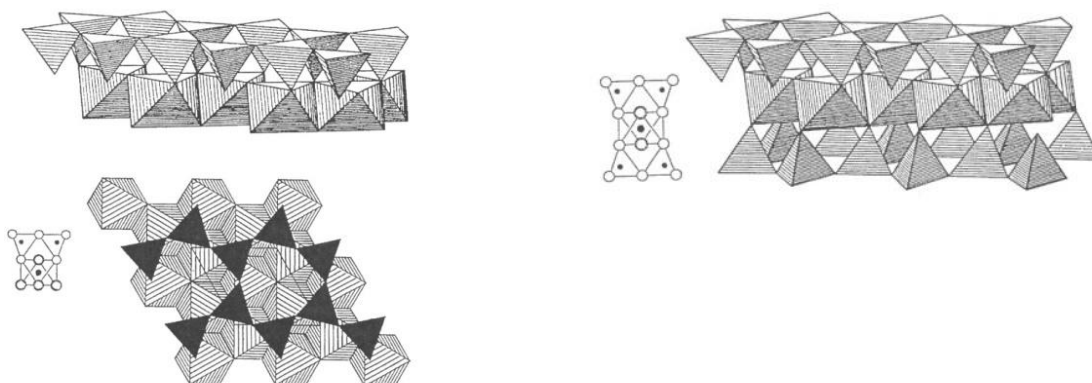
Ve strukturách fylosilikátů se jednotlivé typy sítí mohou propojovat dvěma způsoby. První z nich spočívá v tom, že se dvě tetraedrické sítě propojují vrstvami bazálních kyslíků prostřednictvím slabých van der Waalsových mezimolekulových sil nebo prostřednictvím mezivrstevního kationtu. Druhým způsobem je propojení tetraedrické sítě přes apikální kyslíky s kyslíky sítě oktaedrické nebo propojení bazálních kyslíků tetraedrické sítě s hydroxylovými skupinami sítě oktaedrické prostřednictvím vodíkových vazeb.

Způsob propojení apikálních kyslíků tetraedrické sítě se sítí oktaedrickou je důležitý z hlediska další klasifikace fylosilikátů. Vznikají dva typy vrstev (Obr. 4): vrstvy 1:1 (též t-o), kde se propojuje jedna tetraedrická s jednou oktaedrickou sítí a tetraedrická a oktaedrická síť mají jednu společnou rovinu apikálních kyslíků, a vrstvy 2:1 (též t-o-t), vzniklé spojením

jedné oktaedrické a dvou tetraedrických sítí, kde tetraedrické sítě mají opačnou polaritu, tudíž každá se svými apikálními kyslíky připojuje z jedné strany k síti oktaedrické. [3]

a)

b)

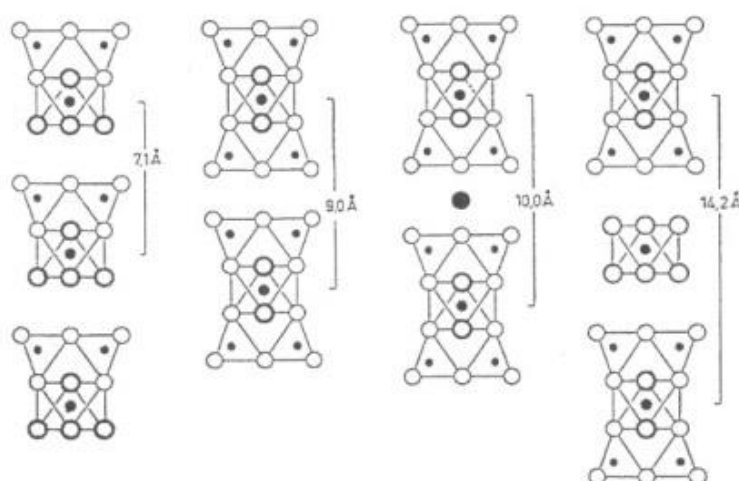


Obr. 4: a) t-o vrstva, b) t-o-t vrstva [3]

3.1.5 Klad vrstev ve fylosilikátech

Vrstvy jsou ve struktuře fylosilikátů mezi sebou kombinovány a leží kolmo na krystalografickou osu *c*. Klad vrstev může být pravidelný, ale velmi často vznikají různé typy nepravidelností, takže polytypie je u fylosilikátů zcela běžným jevem. Prostor mezi jednotlivými vrstvami se označuje jako mezivrstvi, kombinace jedné vrstvy a mezivrstvi vytváří základní strukturní jednotku fylosilikátu, která rovněž definuje jeho složení (Obr. 5).

Jednotlivé vrstvy ve struktuře fylosilikátů mohou být elektricky neutrální nebo díky některým substitucím mohou mít určitý záporný elektrický náboj. Na velikosti tohoto náboje závisí mechanismus vzájemné vazby vrstev ve struktuře. Je-li tento náboj malý, jsou vrstvy vázány slabými mezimolekulovými silami nebo vodíkovými můstky přes molekuly vody. Přesahuje-li náboj vrstvy hodnotu 0,5, je propojení vrstev obvykle realizováno prostřednictvím mezivrstevních kationtů (zpravidla jednomocné kationty Na a K, výjimečně Ca^{2+}). [3]



Obr. 5: Schéma struktur (zleva) kaolinitu, mastku (pyrofilitu ($\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$) [3]), slíd a chloritů [3]

3.1.6 Soustava MgO-SiO₂

Nejvýznamnějším minerálem soustavy MgO-SiO₂ je mastek, hydratovaný křemičitan hořečnatý s funkčním vzorcem Mg₃(Si₂O₅)₂(OH)₂, tj. sumárně 3MgO·4SiO₂·H₂O. Má vrstevnatou strukturu podobnou jílovým minerálům, která odpovídá za dobrou štěpnost a makroskopicky vrstevnaté struktury některých odrůd. Hustota je 2,6 – 2,8 g·cm⁻³. Struktura mastku nedovoluje rozsáhlejší substituci jinými prvky.

V přírodě se mastek nachází v odrůdách krystalických a šupinkovitých (mastek, někdy také talek) nebo celistvých (steatit). První mají zřetelnější vrstevnatost a štěpnost. Při keramickém zpracování mají určitou plastičnost, zároveň se však vyznačují tendencí k orientaci šupinek, což vede k nerovnoměrnému smrštění při výpalu, a tím i vzniku škodlivých napětí. Celistvé odrůdy tuto vlastnost nemají.

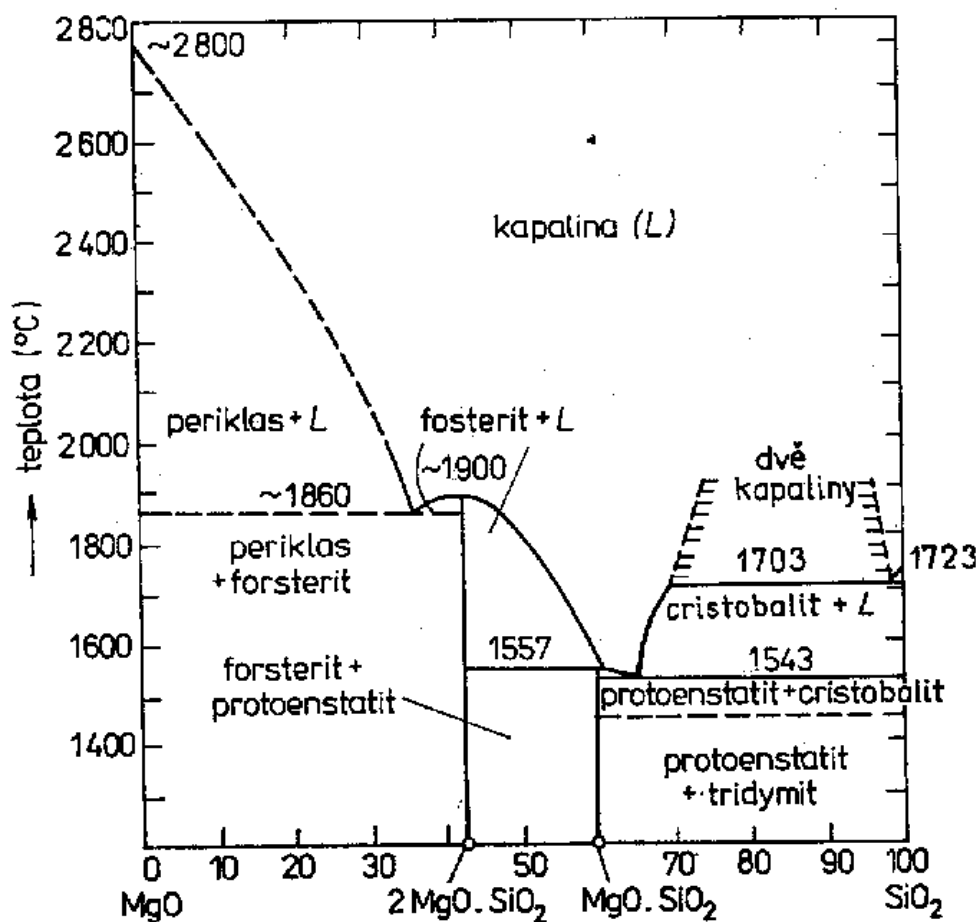
Přírodní mastek bývá znečištěn doprovodnými minerály, nejčastěji magnezitem (MgCO₃) a minerály obsahujícími oxidy železa. Znečištěná surovina se upravuje flotací a magnetickou separací. Pro keramickou výrobu se vyžaduje nízký obsah Fe₂O₃ a CaO (pod 1,5 %) a co nejvyšší obsah MgO.

Mastek je důležitou surovinou pro výrobu elektrotechnické keramiky. V zahraničí se používá také k výrobě obkládaček.

Mastek ztrácí strukturní vodu při 700-900 °C. Za vyšších teplot se odštěpuje část SiO₂ za vzniku metasilikátu MgO·SiO₂ (viz rovnice (2.1)). [5]



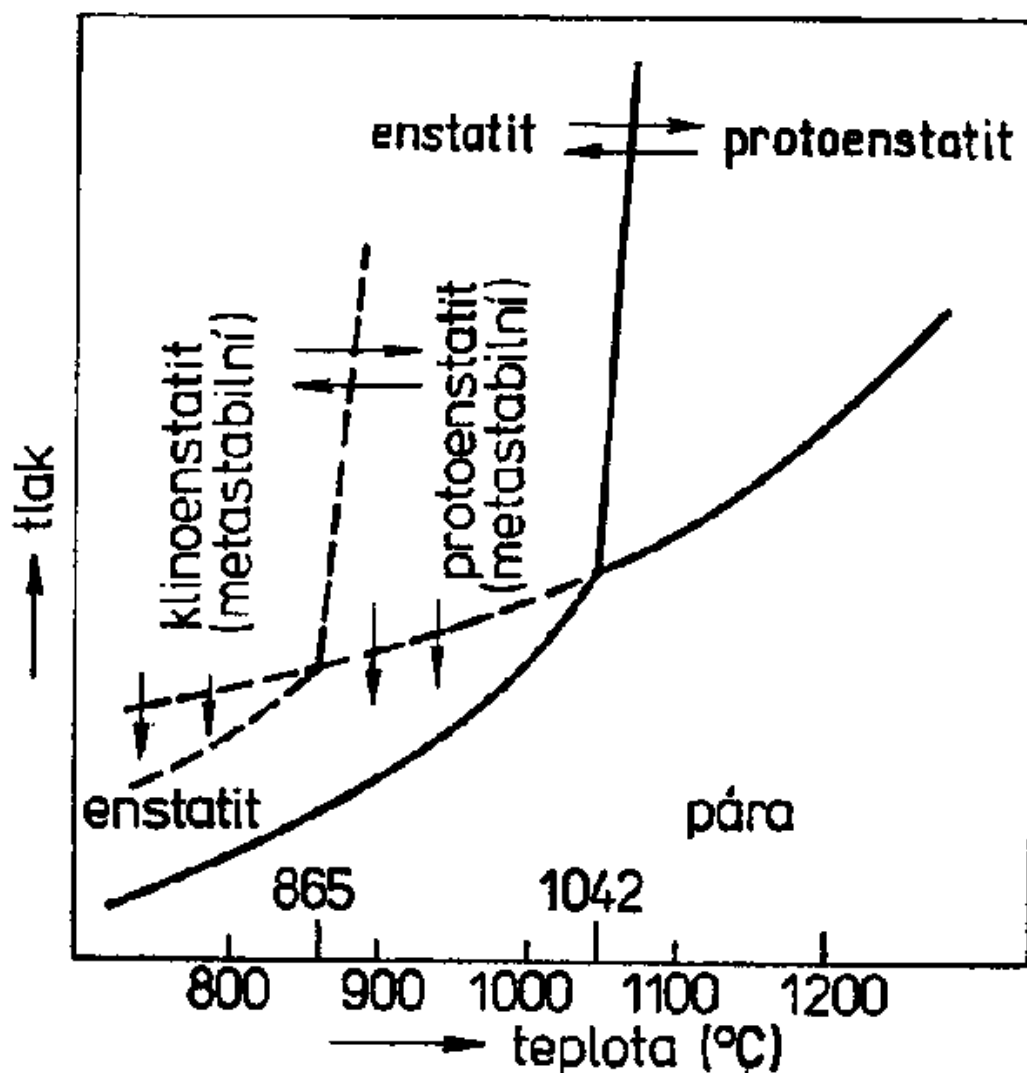
Složení mastku je v blízkosti nejnižšího eutektika MgO-SiO₂ (viz Obr. 6). První tavenina se tvoří v čistém minerálu při 1 543 °C. Pod touto teplotou jsou jedinými rovnovážnými fázemi metasilikát a cristobalit. MgSiO₃ sám taje inkongruentně při 1 557 °C za rozkladu na taveninu a forsterit [5] (2MgO·SiO₂ [3]). Má tři modifikace: protoenstatit, klinoenstatit a enstatit (orthoenstatit), jež lze rozlišit rentgenovou difrakcí, i když mají podobnou strukturu. [5] V současnosti navíc rozeznáváme nízkoteplotní (a nízkotlakou), vysokoteplotní a vysokotlakou formu klinoenstatitu. [6] Schéma fázových přechodů mezi jednotlivými modifikacemi je zobrazeno na Obr. 7.



Obr. 6: Fázový diagram MgO-SiO₂ [5]

V předchozích pracech bylo zjištěno, že protoenstatit vzniká za vyšších teplot z orthoenstatitu [7]. Foster (1951) ukázal, že orthoenstatit přechází ve vysokoteplotní stabilní formu – protoenstatit – velmi pomalou rekonstrukční transformací [5]. Je-li velikost krystalu malá, může dojít k přechlazení protoenstatitu na nízkoteplotní klinoenstatit nebo orthoenstatit. Protoenstatit lze stabilizovat pomocí lithia nebo scandia. Podle pokusů zabývajících se fázovými rovnováhami má nízkoteplotní klinoenstatit vymezenou oblast stability pod 566 °C. Někteří autoři soudí, že nízkoteplotní klinoenstatit je stabilizován nehydrostatickými tlaky souvisejícími s transformačními pochody. Nízkoteplotní (a nízkotlaký) klinoenstatit rovněž vzniká dekompresí tzv. vysokotlakého klinoenstatitu. [7] Vysokotlaký klinoenstatit byl poprvé objeven pomocí XRD roku 1992. Je nepřechladitelný a za pokojové teploty přechází na nízkotlaký klinoenstatit. [8] Přechod z nízkoteplotního klinoenstatitu na vysokoteplotní lze pozorovat pomocí vysokoteplotního transmisního elektronového mikroskopu. V přírodě je dominantní modifikací orthoenstatit, zatímco klinoenstatit lze vzácně pozorovat na meteoritech a zemských horninách. [7]

Při tvorbě keramiky na bázi Mg-Si-O je stabilní formou protoenstatit, nicméně ve finálním výrobku mohou být přítomny i nízkoteplotní klinoenstatit a orthoenstatit vzniklé inverzí protoenstatitu. Zpětná transformace protoenstatitu v důsledku ochlazení nebo stárnutí je nežádoucí, neboť napětí vznikající během tohoto procesu může vést k tvorbě trhlin a tím i snížení mechanických vlastností výrobku. [7]



Obr. 7 Schematický fázový diagram MgSiO_3 [5]

Ukazuje se, že na rozdíl od metakaolinu je příprava metamastku konvenčním termickým zpracováním neschůdná. Důvodem je, že rekrystalizace na enstatit je prakticky okamžitá. Cestou k dosažení bezvodé amorfni maskové fáze by podle práce [1] mohla být mechanochemická reakce.

3.2 Metakaolin

Metakaolin ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) je pucolán získaný zahříváním jílu obsahujících kaolin při zhruba 600-900 °C. Nad tímto teplotním rozmezím rekrystalizuje za tvorby mullitu ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) nebo spinelu (MgAl_2O_4) a amorfní siliky. První dokumentované využití metakaolinu v množství zhruba 227 300 t bylo provedeno při stavbě přehrady v Jupia v Brazílii r. 1962. Od poloviny 90. let je metakaolin komerčně dostupný. [9] Metakaolin obvykle sestává z 50-55 % SiO_2 a 40-45 % Al_2O_3 . [10] Ostatní oxidy, jako např. Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO a MgO jsou zastoupeny v malých množstvích. Částice metakaolinu mají obvykle velikost v rozmezí 0,5-5 μm , jsou tedy jemnější než částice cementu, ale hrubší než částice mikrosiliky. [9] Metakaolin (Obr. 8) je bílý (zatímco mikrosilika je typicky tmavě šedá nebo černá), díky čemuž je částečně atraktivní pro barevné přizpůsobení a jiné architektonické aplikace. Díky kontrolované povaze procesu mají metakaolinové prášky konzistentní vzhled i vlastnosti. [9], [11]



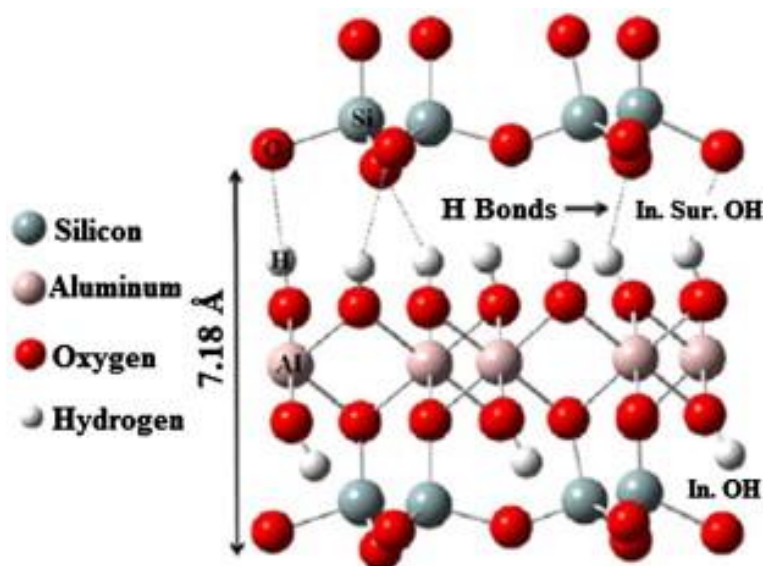
Obr. 8: Metakaolin [9]

3.2.1 Kaolin

Hlavní složkou kaolinu je kaolinit, hydratovaný křemičitan hlinitý o přibližném složení $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ostatní minerály tvořící kaolin jsou křemen, muskovitové slídy a rutil. [12]

Kaolinit je jílový minerál zajišťující plasticitu suroviny a je odpovědný za změny v průběhu výpalu vedoucí k tvorbě stabilního materiálu (tvorba mullitu a cristobalitu). Ze strukturního hlediska sestává kaolinit z oktaedrických sítí Al_2O_3 a tetraedrických sítí SiO_2 , které jsou uspořádány alternujícím způsobem. Tato elektricky neutrální krystalická vrstevnatá struktura, běžně charakteristická pro jílové minerály, má za následek jemnost částic a destičkovitou morfologii a umožňuje částicím pohybovat se přes sebe navzájem, což vede ke zlepšení fyzikálních vlastností, jako jsou měkkost, mýdlovitost na omak a snadná štěpnost. Teoretické složení kaolinitu je 46,54 % SiO_2 , 39,5 % Al_2O_3 a 13,96 % H_2O . Uspořádání atomů v kaolinitu je zobrazeno na Obr. 9. [9] Siloxanová síť kaolinitu je složena z tetraedrů SiO_4 spojených do hexagonálních struktur. Tetraedrické báze jsou přibližně koplanární a apikální kyslíkové atomy jsou spojeny s oktaedrickou sítí obsahující hliníkové a OH skupiny (sítí gibbsitového typu). Jílové minerály na bázi kaolinitu obsahují dva druhy hydroxylových skupin: vnější hydroxylové skupiny nebo též vnitřní povrchové hydroxyly, a vnitřní hydroxylové skupiny. Frost a van der Gaalst pojmenovali tyto skupiny jako OuOH a InOH.

OuOH skupiny se nachází na vnější, nesdílené rovině, zatímco InOH skupiny jsou lokalizovány na rovině sdílené s apikálními kyslíkovými atomy tetraedrické sítě. [13]



Obr. 9: Uspořádání atomů v kaolinitu [9]

Některé vlastnosti kaolinu jsou uvedeny v Tab. 1. Hrubozrnné frakce kaolinu se obvykle využívají jako plnivo, zatímco jemnější frakce nachází uplatnění v nátěrech. [9] Největší využití kaolin nachází v papírenském a keramickém průmyslu. [14]

Tab. 1: Vlastnosti kaolinu [9]

barva	obvykle bílá, bezbarvá, nazelenalá nebo žlutá
lesk	zemitý
průhlednost	krystaly jsou průsvitné
štěpnost	perfektní v bazální rovině
lom	zemitý
tvrdost	1,5-2 (může zanechat stopy na papíru)
měrná hmotnost	2,6 (průměrně)

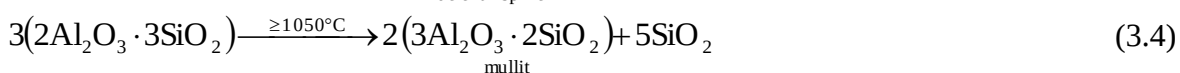
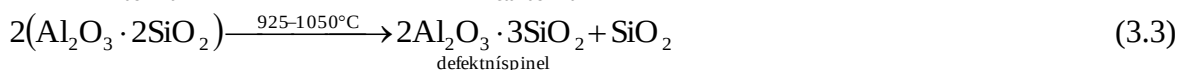
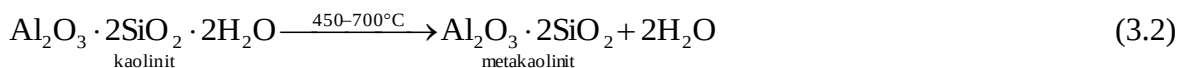
3.2.2 Zdroje a výroba metakaolinu

Hlavními zdroji metakaolinu jsou kaolinové nebo papírenské kaly po příslušném zpracování. Metakaolin lze rovněž získat kalcinací lateritních půd.

Za normálních podmínek je kaolin poměrně stabilní. Po zahřátí na 650-900 °C však ztrácí 14 % své hmotnosti v důsledku odštěpení hydroxylových skupin. Toto tepelné zpracování vede k rozbití struktury kaolinitu, takže vrstvy Al_2O_3 a SiO_2 se zvrásčí a ztrácí své uspořádání na delší vzdálenosti. Výsledným produktem dehydroxylace je metakaolin, vysoce reaktivní přechodná fáze, amorfni materiál s pucolánovou a latentně hydraulickou reaktivitou, použitelný v cementářských aplikacích. [9] Samotný proces dehydroxylace kaolinitu sestává ze tří dílčích procesů – delaminace, dehydroxylace a tvorby metakaolinitu, jejichž pořadí závisí na rychlosti ohřevu. [15]

Vývoj pucolánových vlastností v pálených jílech závisí hlavně na povaze a množství jílových minerálů v surovině, podmínkách kalcinace a jemnosti výsledného produktu. Teplota

kalcinace pro tvorbu reaktivního stavu se obvykle pohybuje v rozmezí 600-800 °C. V průběhu zahřívání dochází k rekrystalizaci a tvorbě metakaolinu ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) nebo mullitu ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) [9], [16], což vede k poklesu reaktivity [9], [17], [18], [19], [20], [21], [22]. Exotermní dehydroxylace je popsána rovnicemi (3.1-3.4). [23]



Alternativním zdrojem metakaolinu, příznivějším vůči životnímu prostředí, je kalcinace odpadního papírenského kalu z recyklace papíru. Odpadní papírenské kaly obsahují jílovité minerály, jako jsou kaolin, mastek nebo slída. [9] Mnoho výzkumů [9], [24] zaměřených na jílovité odpady ukázalo, že kalcinace odpadního papírenského kalu při 650-750 °C vede k produkci vysoce reaktivního metakaolinu. Přítomnost dalších jílovitých složek v papírenských zbytcích (muskovit, mastek, chlorit) a vysoký obsah CaCO_3 mohou urychlit aktivaci metakaolinu, stejně jako pucolánovou reakci.

V současnosti se kaolin kalcinuje nejčastěji v rotačních pecích (Obr. 10) nebo za využití fluidního lože, jež umožňuje snížení doby kalcinace z hodin na minuty. [9]



Obr. 10: Rotační pec [25]

3.2.3 Fyzikální vlastnosti a chemické složení metakaolinu

V Tab. 2 jsou zobrazeny některé fyzikální vlastnosti metakaolinu. Hlavními složkami jsou SiO_2 a Al_2O_3 . Metakaolin musí splňovat požadavky dle ASTM C618 (viz Tab. 3). Typické chemické složení udávané Ambroisem je zobrazeno v Tab. 4. [9]

Tab. 2: Fyzikální vlastnosti metakaolinu [26]

měrná hmotnost	2,6
objemová hmotnost ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	0,3-0,4
fyzikální forma	prášek
barva	špinavě bílá
GE jas	79-82

Tab. 3: Požadavky na metakaolin dle ASTM C618 [9]

obsah $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	min. 85 %
ztráta žíháním	max. 1,0 %
množství zachycené na síti 45 μm	max. 1,0 %
index aktivity odolnosti (% kontroly)	85
nárůst smrštění sušením po 28 dnech	max. 0,03 %

Tab. 4: Typické složení metakaolinu v % [27]

SiO_2	51,52
Al_2O_3	40,18
Fe_2O_3	1,23
CaO	2,00
MgO	0,12
K_2O	0,53
SO_3	0,00
TiO_2	2,27
Na_2O	0,08
ztráta žíháním	2,01

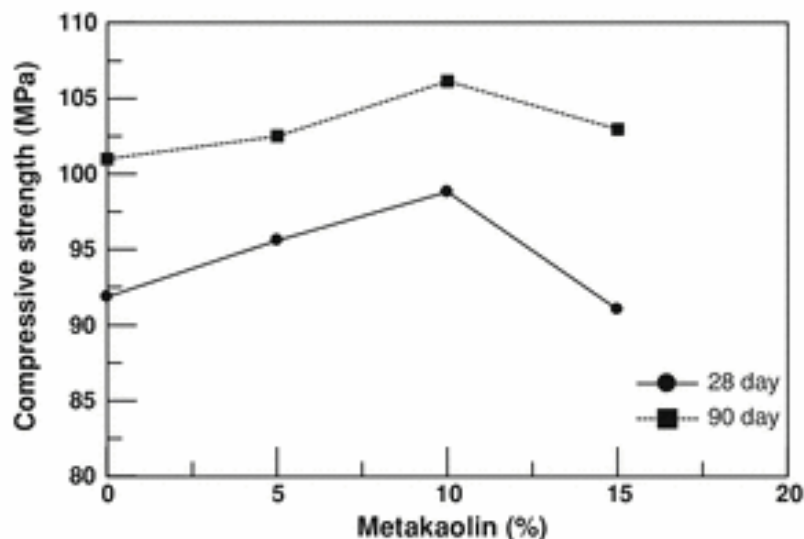
3.2.4 Využití metakaolinu jako pojivového materiálu

Beton je jedním z nejběžněji využívaných konstrukčních materiálů. Ročně se celosvětově vyprodukuje přibližně 12 miliard tun betonu a k jeho produkci se využije asi 1,6 miliard tun portlandského cementu. Při výrobě 1 t cementu se do ovzduší uvolní přibližně 0,8 t CO_2 . [28] Rovněž se při výrobě cementu do ovzduší uvolňují SO_3 a NO_x , které mohou vést ke skleníkovému efektu a tvorbě kyselých dešťů, což má vážný dopad na životní prostředí. K výrobě 1 t portlandského cementu je zapotřebí asi 1,5 t surovin (vápenec, písek). [28] Za účelem snížení ekologické zátěže se proto začal využívat metakaolin a další pojivové materiály buďto jako částečná náhrada cementu nebo jako zdroj nových bezcementových materiálů. Metakaolin chemicky reaguje s hydratujícím cementem za tvorby modifikované pastovité mikrostruktury. Kromě toho přídavek metakaolinu zlepšuje zpracovatelnost, mechanické vlastnosti a trvanlivost betonu. Metakaolinový pucolán je definován jako silikátový materiál, který reaguje v přítomnosti vody s hydroxidem vápenatým za vzniku

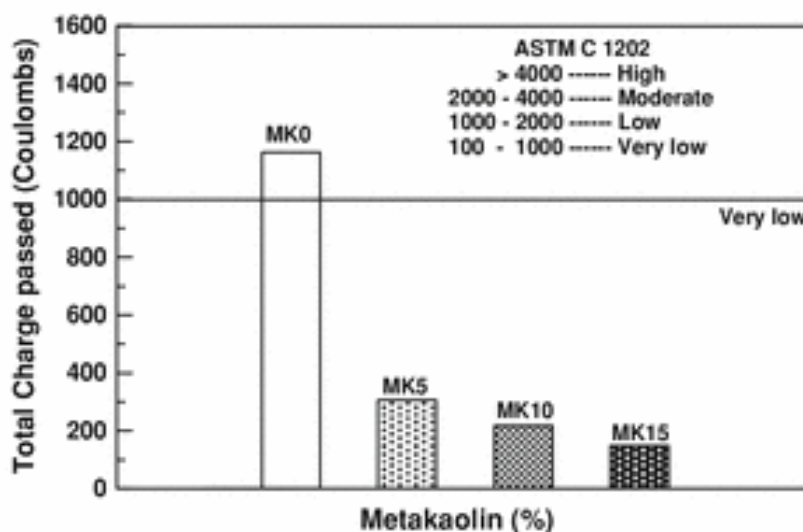
pojivových fází. Vedle toho jsou v poslední době využívány i alkalické materiály a geopolymery na bázi metakaolinu. [9]

3.2.5 Využití metakaolinu v betonech

Metakaolin nachází využití v mnoha betonářských produktech, např. vysokohodnotný, vysokopevnostní a lehčené betony, prefabrikované betony pro architektonické, stavební, průmyslové a konstrukční účely, vláknocementové a ferro-cementové produkty, betony vyztužené skleněnými vlákny nebo malty, štuky, opravné materiály či omítky nádrží [26]. Mezi výhody využívání metakaolinu v betonářské technologii patří zvýšení pevností v tahu a v tlaku (viz Obr. 11) [26], [29], snížení propustnosti [26], zvýšení odolnosti vůči chemickým vlivům (viz Obr. 12) [26], [29], zvýšení trvanlivosti snížením vlivu alkalicko-křemičité reakce, snížení smrštění v důsledku shlukování částic vedoucího ke zhutnění betonu, zlepšení zpracovatelnosti a dohotovení betonu, snížení tendence k tvorbě výkvětů nebo zlepšení dohotovitelnosti, barvy a vzhledu. [26]



Obr. 11: Závislost pevnosti v tlaku vysokopevnostních betonů na obsahu metakaolinu [29]



Obr. 12: Chloridová permeabilita metakaolinových betonů [29]

3.2.6 Reakční mechanismus

Tepelná aktivace jílových minerálů při 600-900 °C vede k rozrušení nebo k částečnému rozbití struktury za vzniku tranzitní fáze o vysoké reaktivitě. Příkladem je i tvorba metakaolinu neboli AS₂ kalcinací jílu nebo půd bohatých na kaolinit. Průběh dehydroxylace kaolinitu lze ovlivnit zvolenou rychlostí ohřevu – při vyšších rychlostech ohřevu se termogravimetrická (TGA) křivka i poloha píků na křivce diferenční termické analýzy (DTA) posouvají směrem k vyšším teplotám. [30]

Základní reakce probíhá mezi AS₂ a portlanditem CH, vzniklým hydratací cementu, v přítomnosti vody. Tato reakce vede k tvorbě přídavného C-S-H gelu spolu s krystalickými produkty, jako jsou např. vápenatohlinité hydráty a hlinitokřemičité hydráty (C₂ASH₈, C₄AH₁₃ a C₃AH₆). Tvorba krystalických produktů závisí převážně na poměru metakaolin/portlandit a reakční teplotě. [26]. Hydratace je závislá na reaktivitě metakaolinu, která závisí na výrobních podmínkách a čistotě použitého jílu. Reaktivitu metakaolinu lze stanovit tzv. Chapelleho testem a je definována jako spotřeba CH na gram pucolánu. Množství CH ve ztvrdlém betonu lze stanovit termogravimetrickou analýzou a diferenční termickou analýzou. Tab. 5 srovnává reaktivitu metakaolinu s mikrosilikou a vysokoteplotním popílkem. Reaktivitu pucolánu lze posoudit i na základě chemického stanovení nezreagovaného pucolánu v hydratovaných cemento-pucolánových pastách. [26]

Tab. 5: Pucolánová aktivita pucolánů [26]

pucolán	mikrosilika	popílek	metakaolin
reaktivita (mg) Ca(OH) ₂ /g pucolánu	427	875	1 050

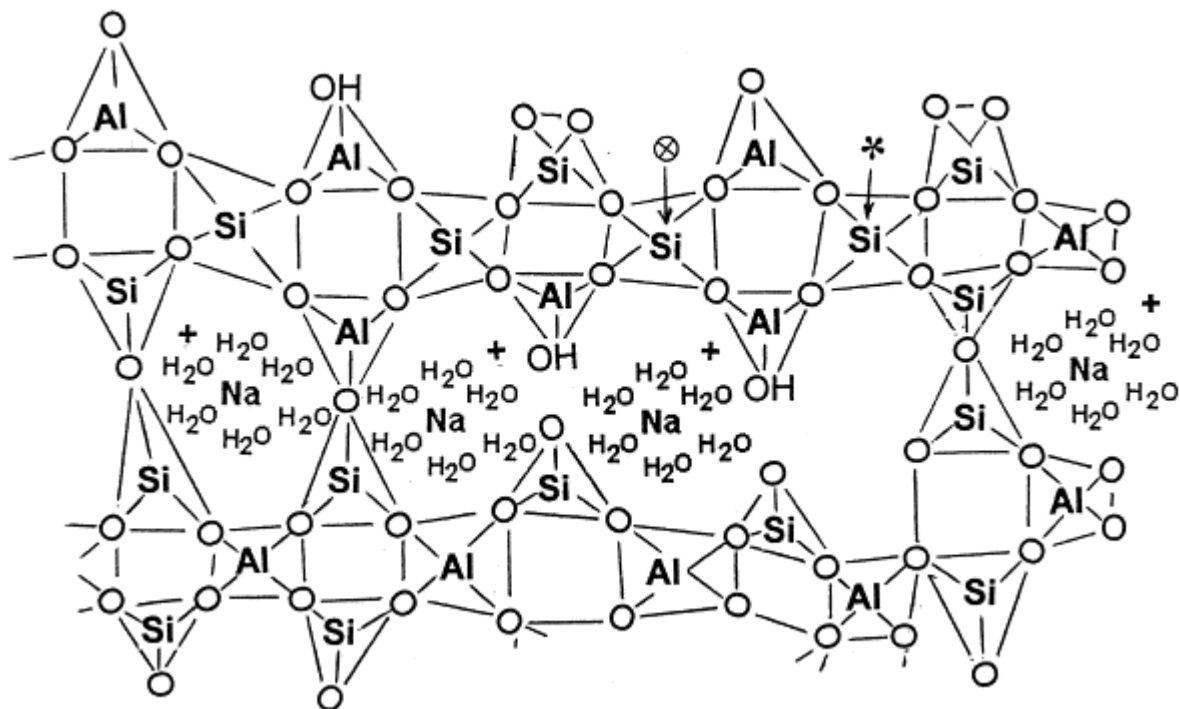
3.2.7 Alkalická aktivace

Mezi materiály mající potenciál snižovat environmentální zátěž průmyslu stavebních hmot patří i materiály na bázi alkalicky aktivovaného metakaolinu. K velkému rozmachu na poli alkalické aktivace dopomohl výzkum francouzského profesora Davidovitse, který vyvinul a patentoval pojiva na bázi alkalicky aktivovaného metakaolinu. Alkalicky aktivovaný metakaolin i další materiály lze klasifikovat jako třetí generaci pojiv po vápnu a cementu. Alkalická aktivace poskytuje pevné a trvanlivé pojivové materiály tvrdnoucí při teplotách nižších než 100 °C. Složení, struktura a vlastnosti reakčního produktu jsou silně ovlivněny měrným povrchem a složením původního kaolinitu a typem a koncentrací aktivátoru. [31]

Alkalická aktivace metakaolinu koncentrovaným NaOH vede k tvorbě amorfního materiálu – zeolitického prekursoru s excelentními tmelícími vlastnostmi ve smyslu mechanické pevnosti. Hlavním produktem alkalické aktivace metakaolinu vysoce alkalickým roztokem v přítomnosti Ca(OH)₂ je hlinitokřemičitan sodný obdobný produktu alkalické aktivace metakaolinu v nepřítomnosti Ca(OH)₂. Sekundárním produktem je C-S-H gel. Rychlost tvorby polymeru lze ovlivnit teplotou uložení, koncentrací alkálie, počátečním obsahem pevných složek, apod. [26]

Alkalická aktivace metakaolinu je exotermní proces sestávající ze tří kroků – počátečního a velmi rychlého procesu rozpouštění, následovaného indukční periodou, během níž dochází k poklesu množství vyměněného tepla, a konečně exotermního kroku reakce, během něž dochází k vysrážení pojivového materiálu a po němž dochází k dalšímu poklesu vyměněného tepla. Indukční periodu lze prodloužit zvýšením koncentrace NaOH a množství kapalné fáze nebo zkrátit zvýšením teploty. Zvýšením koncentrace NaOH a množství kapalné fáze lze dosáhnout nárůstu celkového uvolněného tepla. [32]

Produkt alkalické aktivace metakaolinu roztokem NaOH byl některými autory označen jako N-A-S-H gel. Jeho strukturu lze považovat za aluminosilikát s vykompenzovanými náboji závislý na poměru Si/Al a přítomných alkalických kationtech. Hliníkový atom je obklopen čtyřmi sousedními křemíkovými atomy v geopolymerní síti s koordinačním číslem 4. Alkalický kov s vyváženým nábojem se nespojí s atomem Al, ale spíše se bude spojovat s jedním nebo více záporně nabitými kyslíkovými atomy obklopujícími atom Al. Stejně jako v případě C-S-H gelu i N-A-S-H gely je obtížné identifikovat pomocí XRD kvůli jejich amorfni nebo nanokrystalické struktuře. Hodnotné informace o nanostruktuře a složení gelu lze získat např. pomocí FTIR, SEM nebo TEM. [31] Předpokládaná struktura geopolymery na bázi sodného aktivátoru je zobrazena na Obr. 13.



Obr. 13: Předpokládaná semischematická struktura geopolymery na sodné bázi [33]

V úvodních fázích hydratace se částice metakaolinu volně sbalují za tvorby četných prázdných prostor. S pokračující hydratací dochází k produkci houbovitých gelových produktů a jejich vysrážení na povrchu těchto částic a prodloužených zevnějšků. Ve finále pak jsou tyto prázdné prostory úplně zaplněny. V pozdějších fázích jsou částice metakaolinu pokryty tlustou vrstvou gelu a vzniká velmi kompaktní mikrostruktura geopolymery. [31]

Vedle výzkumu přípravy malt a betonů na bázi alkalicky aktivovaného metakaolinu jakožto alternativ ke klasickým maltám a betonům na bázi portlandského cementu probíhaly i výzkumy pro využití geopolymery jako chytrých adheziv k připevnění optických vláken pro účely SHM (monitorování stavu struktur) nebo pro využití geopolymerních malt pro zdokonalovací účely (opravné vrstvy, pojící činidlo mezi CRFP (polymer vyztužený uhlíkovými vlákny) deskami a opraveným betonem). [31], [34]

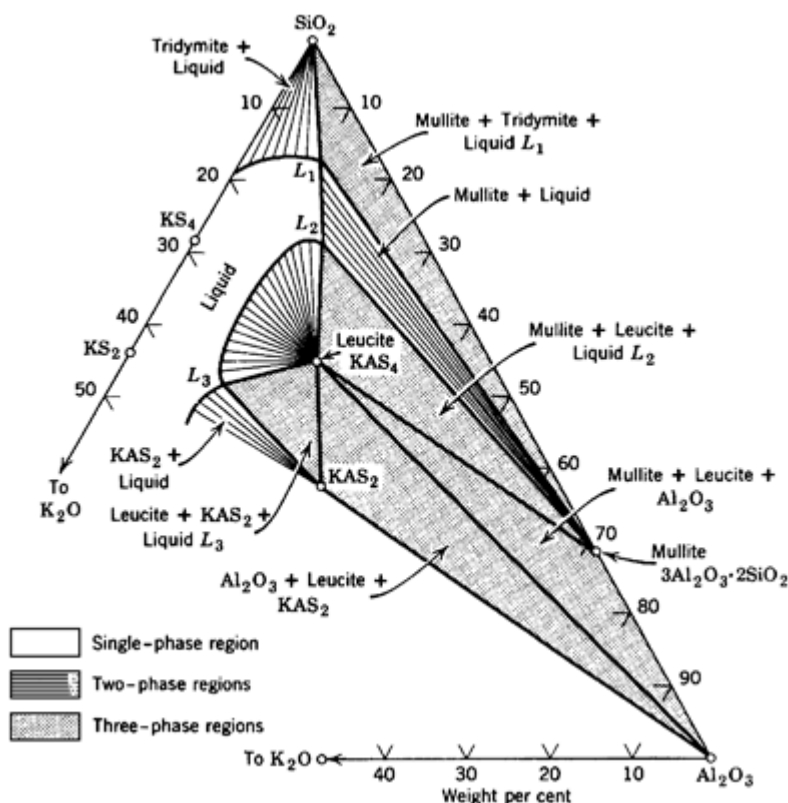
3.2.8 Reakce metakaolinu s kyselinou fosforečnou

Pojiva na bázi aktivovaných sekundárních surovin lze připravit nejen alkalickou aktivací, ale i reakcí v kyselém prostředí, např. kyseliny fosforečné nebo huminových kyselin. Aktivací metakaolinu kyselinou fosforečnou vznikají poly(fosfo-siloxo) skupiny

–Si–O–P–O–Si–O–. Tento materiál lze připravit zpracováním namíchané směsi při 60 °C po dobu 24 hod. Podle četných prací vykazují takto připravené materiály poměrně kvalitní mechanické vlastnosti. [35] Tchakouté a kol. [35] prokázali v těchto produktech na základě XRD analýzy přítomnost berlinitu (AlPO_4), vzniklého reakcí produktu dealuminace metakaolinu (Al^{3+}) a PO_4^{3-} z kyseliny fosforečné. Podle autorů mohla mít přítomnost této fáze pozitivní vliv na zpevnění struktury materiálu a tím i na jeho pevnost v tlaku. [35] Khabbouchi a kol. [36] zjistili, že při koncentraci H_3PO_4 vyšší než 48 % vznikají fáze $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ a $\text{AlSi}_2(\text{PO}_4)_3$, přičemž při zvýšení teploty na 750-1 000 °C dochází k transformaci $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ na $\text{AlSi}_2(\text{PO}_4)_3$. [36] Tchakouté a kol. [37] se zabývali vlivem molární koncentrace použité kyseliny na mechanické vlastnosti a mikrostrukturu připravených geopolymérů. Snímky ze SEM prokázali, že geopolymery připravené z kyseliny o koncentraci 4-12 mol·dm⁻³ měly homogenní a hutnější mikrostrukturu, zatímco u geopolymérů připravených z kyseliny o koncentraci 14 mol·dm⁻³ byly pozorovány dvě zóny; v důsledku vyšší viskozity kyseliny došlo k zabránění geopolymerační metakaolinu, čemuž odpovídaly i nulové pevnosti u tohoto vzorku. [37]

3.2.9 Využití metakaolinu v keramických technologiích

Geopolymery mají za normálních podmínek amorfni strukturu, která však zahříváním přechází na krystalickou. Geopolymery připravené z draselného aktivátoru jsou žárovzdornější oproti sodným geopolymérům a nepodléhají tání do zhruba 1 400 °C. U geopolymery o složení $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ dochází při zahřívání ke krystalizaci na leucit ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) (Obr. 14). Leucitová keramika je značně tolerantní vůči iontové substituci, čehož lze využít ke snížení tepelné roztažnosti leucitu zabudováním cesných iontů. Vysoká tepelná roztažnost tetragonálního leucitu ($15,1\text{--}31 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), který je při nízkých teplotách stabilní, umožňuje jeho využití pro účely spojování kovů. Geopolymery se ukázaly jako vhodný materiál pro spojování s kovy a lze je tak uplatnit jako žárovzdorný povlak nebo adhezivum s možností přizpůsobení tepelné roztažnosti. Leucit lze z obdobných důvodů využít i při dentálních aplikacích. U těchto materiálů je z důvodu zajištění rovnováhy mezi pevností a estetikou žádoucí mít vysoký objemový zlomek drobných leucitových zrn. [38]



Obr. 14: Izotermická sekce fázového diagramu $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ [38]

Geopolymery aktivované cesným aktivátorem lze využít k přípravě pollucitové keramiky. Pollucit $\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ je díky své vysoké stabilitě za hydrotermálních podmínek považován za výborný materiál pro imobilizaci radioaktivního Cs. Mezi jeho další důležité vlastnosti patří vysoký bod tání ($1\,900\,^\circ\text{C}$), regulovatelný koeficient tepelné roztažnosti a výborná odolnost vůči creepu při vysokých teplotách, díky čemuž může najít uplatnění v aplikacích, kde je požadována značná odolnost vůči teplotnímu šoku, např. ve spalovacích komorách nebo klapkách regulačních trysek v turbínách tryskových letadel. [39]

3.2.10 Využití metakaolinu jako sorbentu

V posledních dekádách se stále více pozornosti soustředí na řešení problému vypouštění toxických těžkých kovů do vodního ekosystému. Mezi nejvýznamnější škodliviny patří rtuť, uran, olovo, chrom, arzen, kadmium, zlato, měď, nikl a zinek. Přítomnost těžkých kovů v životním prostředí je středem zájmu kvůli jejich extrémní toxicitě a schopnosti bioakumulace v potravním řetězci již při relativně nízkých koncentracích. Těžké kovy ve vodním prostředí mají za následek úhyn mikroorganismů během biologického zpracování odpadních vod, což následně prodlužuje proces čištění.

Většina solí těžkých kovů je rozpustná ve vodě a lze je tedy eliminovat běžnými fyzikálními separačními metodami. Většina těchto technik je však neúčinná nebo příliš nákladná, pokud jsou sledované ionty těžkých kovů přítomny jen ve velmi nízkých koncentracích. Alternativou k těmto technikám může být adsorpce pomocí vhodných sorbentů, např. právě metakaolinu, který se osvědčil např. pro účely adsorpce Zn^{2+} nebo Cd^{2+} . [40], [41]

3.2.10.1 Využití geopolymérů na bázi metakaolinu pro adsorpci těžkých kovů

Excelentní adsorpční schopnosti vykázal geopolymer na bázi metakaolinu aktivovaného alkalickým aktivátorem o molárním poměru $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1,0$. Z kinetického hlediska se jedná o reakci pseudo 2. řádu, samotnou adsorpci lze popsat podle Langmuirovy izotermy, těžké kovy se tedy během adsorpce chovaly jako vrstva molekul. Adsorpce těžkých kovů geopolymérem je endotermní reakce, při níž dochází k výměně Na^+ iontů za ionty těžkého kovu ve struktuře geopolyméru. Zvýšení pH může vést k nárůstu množství adsorbovaných iontů. [42], [43]

Dehydratované fáze na bázi přírodních hydrosilikátů poskytují řadu možností pro využití v anorganických pojivech, v technologiích ochrany životního prostředí, apod. Předcházející odstavce ukázaly, že cestou k dosažení vhodných vlastností u hořečnatých fází mohou být mechanochemické procesy.

3.3 Mechanochemie

Počátkem minulého století zavedl W. Nernst klasifikaci jednotlivých chemických oborů podle druhu energie, která se na systém uplatňuje: termochemie, elektrochemie, fotochemie, aj. Název mechanochemie byl přiřazen reakcím iniciovaným mechanickou energií. Pro reakce vyvolané třením při mlecích procesech se vžilo označení tribochemie.

Při mechanickém rozměňování materiálů se uplatňuje široká škála procesů:

- a) Rozmělnění částic na velmi malé velikosti
- b) Tvorba značných nových povrchů
- c) Tvorba dislokací a bodových defektů v krystalové struktuře
- d) Fázová transformace na polymorfní materiály
- e) Chemické reakce: rozklad, iontová výměna, redoxní reakce, tvorba komplexů a aduktů, apod.

Přítomnost těchto reakcí byla přisuzována teplu produkovanému v průběhu mlecího procesu, podporovanému navíc značnou velikostí kontaktní plochy mezi oběma pevnými látkami. Nicméně, na konci 19. století Carey Lee zaznamenal, že se tyto procesy od procesů termochemických liší. Například zahřívání AgCl a HgCl vede k jejich tání, zatímco mletí vede k rozkladu těchto látek na plynný chlor a kov.

Úloha mechanických defektů jakožto vysoce energetických struktur a jejich důležitost v chemických přeměnách byla objevena později. [44]

3.3.1 Specifika mechanochemických procesů

Mletí dvou pevných látek vyvolává sérii přeměn – mechanická energie rozbíjí krystalovou strukturu a vede ke tvorbě trhlin a nových povrchů. V místě styku povrchů se pevné látky deformují a dokonce dochází k bodovému zahřívání až lokálnímu tání, kde nastávají exocitace vibračních stavů molekul, což vede k přetrhání vazeb. Tyto procesy nastávají v periodách asi 10^{-7} s, v nichž neexistuje tepelná rovnováha.

Tato perioda, tzv. plazma fáze, je následována post plazma periodou o délce asi 10^{-6} s nebo delší, během níž dojde v důsledku relaxačních procesů k rozptýlení energie za dosažení Maxwell-Boltzmannovy distribuce. Tyto post plazmatické reakce jsou zodpovědné za mnoho vzniklých produktů.

Energie akumulovaná v defektech krystalové struktury může způsobit zpomalení chemických procesů. [44]

3.3.2 Mechanochemické reaktory

Mletí lze provádět různými způsoby. Nejjednodušší je laboratorní hmoždír s tloučkem. Tímto manuálním procesem lze vyvolat velké množství mechanochemických reakcí, které nevyžadují překonání příliš vysoké energetické bariéry. Je-li požadována vyšší energie a je-li potřeba mlít v řádu hodin až dnů, využívají se kulové mlýny. Pro mletí malých vzorků jsou vhodné laboratorní vibrační mlýny typu Wiggle-Bug.

Pro dlouhotrvající vysokoenergetické mletí, stejně tak i pro mechanické legování nebo pro amorfizaci vysoce krystalických pevných látek, se využívají mlýny o velmi vysoké energii, např. vysokorychlostní attritory nebo vysokoenergetické kulové mlýny s mlecími tělísky z korozivzdorné oceli. Rovněž může být mechanochemicky využit ultrazvuk. [44]

3.3.3 Sledování mechanochemických procesů

Nejvhodnější cestou studia mechanochemických procesů je analýza mleté směsi přímo na místě s využitím vhodných spektroskopických metod, s ohledem k tomu, že využití

chemických metod může vést ke zkrácení povahy výchozích produktů. Nejvíce využívanými metodami jsou Infračervená spektroskopie (IR) a rentgenová difrakční analýza (XRD).

Při organických reakcích se často využívá nukleární magnetická rezonance (NMR) v pevném stavu, u sloučenin Fe a Sn pak Mossbauerova spektroskopie. Další techniky, jako např. transmisní elektronová mikroskopie o vysokém rozlišení (HREM) a rentgenová cyklotronová rezonance se využívají ke studiu nově vzniklých povrchů. U sofistikovaných experimentů, např. u reakcí vyvolaných během tvorby trhliny, se využívá hmotnostní spektrometrie (MS) ke stanovení plynných produktů, stejně jako např. při rozkladu nitrátů a bromátů. [44]

3.3.4 Fázové přechody

Polymorfní materiály se vyskytují ve dvou nebo více různých fázích, které jsou stabilní v jistém teplotním a tlakovém rozmezí. Tyto fázové změny jsou nejjednoduššími přeměnami, které lze studovat tribochemicky. Využívají se např. v geochemii, kde dávají informace o geochemických procesech v horninách. Rovněž umožňují odhad tlaků dosažených v průběhu mlecího procesu, čehož je velmi obtížné dosáhnout jinými cestami. Stabilní nízkotlakou formu lze transformovat na formu vysokotlakou mletím, pokud je dodaná energie schopna překonat energetickou bariéru. Mletí vysokotlaké formy rovněž vede k přítomnosti formy nízkotlaké, neboť mlecí proces poskytuje celé spektrum tlaků. [44]

3.3.5 Mechanochemická aktivace kaolinitu

V průběhu let byly provedeny četné studie mechanochemické aktivace kaolinitu. Některé z nich naznačují, že v průběhu mechanické aktivace dochází k nevratnému odštěpení OH skupin. Nezbytná je tak nejenom znalost mineralogie kaolinitu, ale i znalost úpravy jeho povrchu, neboť mechanochemická aktivace kaolinitu může ovlivnit např. jeho teplotu dehydroxylace. Před novým tisíciletím byly studovány modifikace kaolinitu za využití interkalace v kombinaci s tepelným zpracováním. K výrazným modifikacím hydroxylových povrchů došlo již při mírném ohřevu. [13]

Mechanochemická aktivace vede k výrazným změnám ve struktuře kaolinitu (v důsledku zvětšujícího se množství mřížkových defektů), v povrchové energii a v chemické reaktivitě. [46] Schrader [46] zjistil, že krystalová struktura je deformována hlavně podél osy *c* a naopak nejodolnější je podél osy *b*. V praxi to znamená, že deformace probíhá mezi vrstvami a ne přes vrstvy, dochází tedy k delaminaci kaolinitu. [46] Takahashi a Kohler [47] zjistili, že dlouhodobé suché mletí (nad 36 hod) vede v důsledku kompletní destrukce kaolinitové struktury k tvorbě neuspořádané fáze a následně amorfního materiálu. Postupná destrukce kaolinitu ovlivňuje jeho fyzikální a chemické vlastnosti, např. velikost částic, specifický povrch, výměnnou kapacitu kationtů, schopnost absorpce vody, rozpustnost v kyselinách a tvorbu agregátů. [47] Kristof a kol. pozorovali destrukci OH, AlOH, AlOSi a SiO vazeb v důsledku mechanické aktivace. [13] Rozpad krystalů kaolinitu odpovídá skutečné amorfizaci struktury charakterizované štěpením vazebných sil mezi shluky atomů a nevratným nahrazením atomových skupin. Produktem takovéto aktivace je xerogel s náhodnou strukturou obsahující vodu, který se vyvíjí v několika stupních přes mezistupně. Kvazikrystalický stav vzniklý destrukcí kaolinitové struktury je příznivý tvorbě krystalů mullitového typu už od 1 000 °C. Sanchez-Soto a kol. se zabývali vlivem mletí za sucha na strukturu vysoce krystalického (KGa-1) a slabě krystalického (KGa-2) referenčního kaolinitu. Mezi studovanými vysokodefektními a nízkodefektními kaolinity nebyly nalezeny výrazné rozdíly s ohledem na stupeň amorfizace vyvolaný mletím. U vzorku slabě krystalického

kaolinitu bylo pozorováno pouze slabé rozšíření XRD čáry. Amorfni mechanicky aktivovaný kaolinit byl převeden na vysoce defektní mullit při teplotě nižší než by byla zapotřebí u původního kaolinitu, což bylo obzvláště viditelné v případě slabě krystalického kaolinitu (KGa-2). [46]

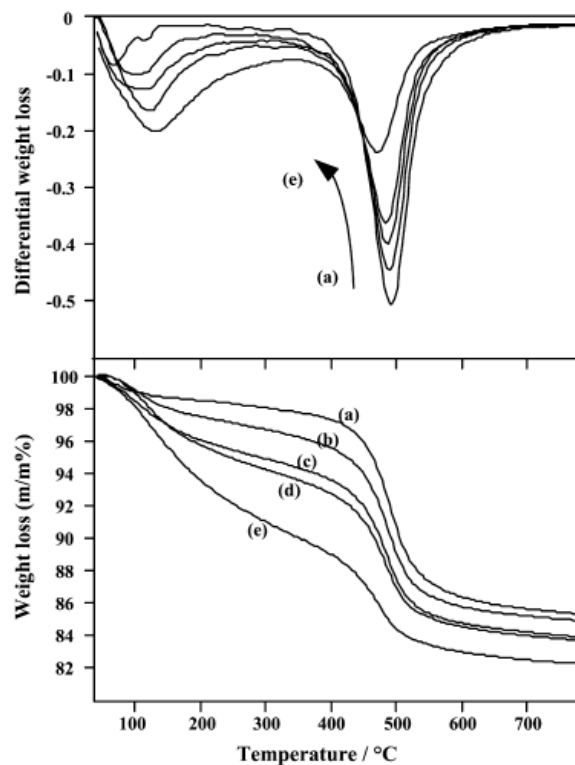
Frost a kol. [13] pracovali se Sedleckým kaolínem, který vystavili mletí v 10 hod periodách v planetovém mlýně za vzniku nové hlinitokřemičité fáze se slabou rentgenovou difrakcí. Vzniklá fáze měla hydratovaný povrch. Povrchové hydroxyly kaolinitu zmizely během 2-10 hod drcení a byly nahrazeny vodou koordinovanou a adsorbovanou na povrch oktaedrické sítě. Po mechanochemické aktivaci došlo rychle k výrazné strukturní změně, čímž vznikl nový materiál s výrazně modifikovaným kaolinitovým povrchem s redukovanou velikostí krystalů a o něco větším specifickým povrchem. Termická analýza prokázala, že došlo k odštěpení hydroxylových skupin a jejich náhradě vodou. IR spektroskopie naznačila, že intenzita vibrací natahování hydroxylových skupin zmizí po 6 hod, což by měla být tudíž optimální doba pro tvorbu delaminovaného kaolinitu. Přítomnost vody po drcení podpořila teorii náhrady hydroxyly vodou. Vnitřní povrchové hydroxyly se odštěpily dříve než vnitřní hydroxyly. Pozorování nových píků valenčních a nůžkových vibrací SiO při 1 113 a 520 cm^{-1} naznačilo, že nový materiál má odlišnou molekulovou strukturu oproti kaolinitu. To podpořilo teorii o syntéze nového materiálu s odlišnou strukturou povrchu.

Ze studií pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM) a transmisní elektronové mikroskopie (TEM) vyplynulo, že mechanochemická aktivace vede k dezintegraci, agregaci a aglomeraci kaolinitu. Bylo zjištěno, že suché mletí má za následek rozdělení kaolinitových vrstev a tvorbu kulových částic. Podle Juhásze [47] jsou tyto částice výsledkem procesu mechanochemické aktivace, kde mletí vede k počátečnímu nárůstu stupně rozptýlení, tvorbě agregátů v důsledku adheze mezi částicemi, zhutnění aglomerátů v důsledku značných povrchových sil a rozptýlení agregátů do požadovaného stupně kompaktnosti.

Vizcayno a kol. [48] srovnávali vlastnosti mechanochemicky aktivovaných kaolinitů o různých strukturních uspořádáních a velikostech částic. U kaolinitu s vyšším strukturním uspořádáním a většími částicemi se projevil vliv mletí po 45 min. U druhého kaolinitu se tyto efekty objevily již po 15 min. U obou kaolinitů došlo k ovlivnění hodnoty pH. Přestože kaolín s větší velikostí částic byl původně mírně alkalický a kaolín s menší velikostí částic kyselý, po mletí měly oba vzorky pH 6. U vysoce uspořádaných kaolínů s velkými částicemi dochází k symetrickému dehydroxylačnímu efektu. Mletí zvyšuje strukturní neuspořádanost a snižuje i polohu, symetrii a šířku píku na DTG křivce.

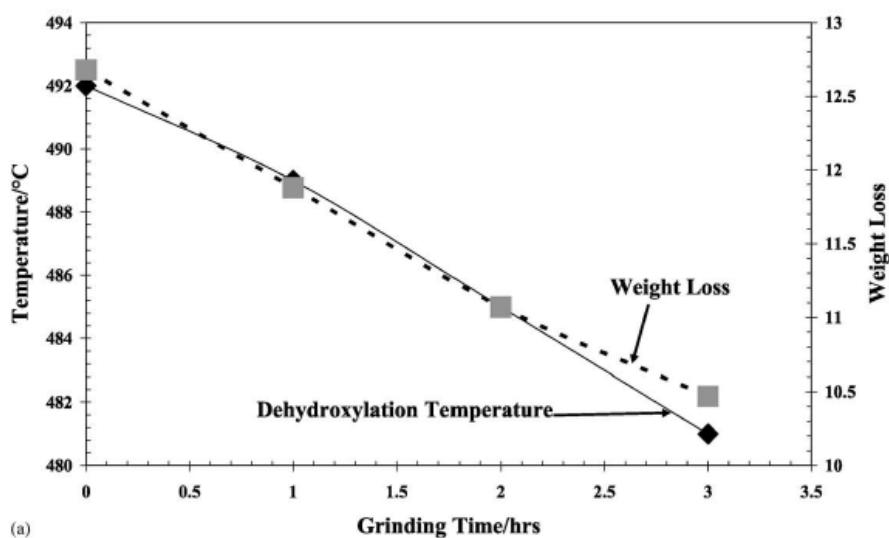
3.3.5.1 Tepelné chování mechanochemicky aktivovaného kaolinitu

Horváth a kol. [49] využili termogravimetrii o vysokém rozlišení ke studiu tepelného chování mechanochemicky aktivovaného kaolinitu. Na Obr. 15 jsou zobrazeny termogravimetrické (TGA) a diferenční termogravimetrické (DTG) křivky mechanochemicky aktivovaného kaolinitu. Při 100 °C byl pozorován mírný úbytek hmotnosti přisuzovaný odpaření adsorbované vody. Na TGA křivce čistého kaolinitu je patrný hmotnostní úbytek při asi 490 °C. Křivky b-d vykazují hmotnostní úbytek ve dvou krocích. Se zvyšující se dobou mletí se křivky posouvají k nižším teplotám. Vypadá to, jakoby se hmotnostní úbytek v prvním kroku (100–400 °C) zvyšoval a ve druhém kroku (>400 °C) snižoval. Toto pozorování je potvrzeno i DTG křivkami. Dva hmotnostní úbytky se projeví jako minima na DTG křivkách. První minimum přísluší uvolnění vody vzniklé v důsledku mechanochemické dehydroxylace kaolinitu, zatímco ve druhé fázi (nad 450 °C) je voda odštěpena při tepelné dehydroxylaci.



Obr. 15 TGA a DTG křivky mechanochemicky aktivovaného kaolinitu po mletí po dobu 0-3 (a-d) a 6 (e) hod [49]

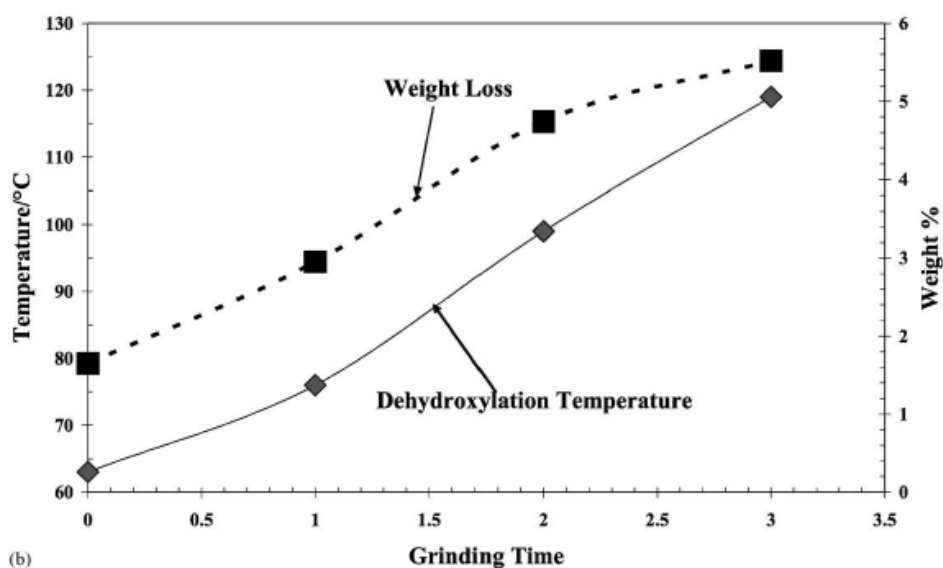
Obr. 16 ilustruje vliv doby mletí na teplotu dehydroxylace. Tato teplota s dobou mletí klesá. Plocha tohoto píku klesá, zatímco plocha prvního hmotnostního úbytku lokalizovaná při 150 °C současně roste. [49]



Obr. 16 Vliv doby mletí na teplotu dehydroxylace a hmotnostní úbytek v důsledku dehydroxylace [49]

Tento profil hmotnostního úbytku popisovaný též jako hmotnostní úbytek vody je poměrně komplexní, neboť v mechanochemicky syntetizovaném materiálu jsou přítomny různé

interagované molekuly vody. Obr. 17 ukazuje nárůst teploty ztráty vody v průběhu dehydratace. Hmotnostní úbytek jde ruku v ruce zvýšené teplotě dehydratace. Dehydratační krok v DTG křivkách je asymetrický. Význam této asymetrie při vyšších teplotách spočívá v tom, že s rostoucí dobou mletí jsou molekuly vody stále silněji vázány vodíkovými vazbami. Voda přítomná v tomto systému může být oddělena při nízkých teplotách (tzv. adsorbovaná voda) nebo koordinovaná na povrchu kaolinitu a uvolněná až při vyšších teplotách. DTG schéma naznačuje, že je zahrnut rozsah vazebných sil a že v důsledku toho je voda oddělena nad teplotním rozsahem. Je pozoruhodné, že mezi průběhem odejmutí vody z vnějšího kaolinitového povrchu a odejmutí vody z povrchu vnitřních vrstev bude rozdíl. Během mletí ztrácí materiál kaolinitovou strukturu a zvyšuje svůj měrný povrch. [49]



Obr. 17 Vliv doby mletí na teplotu dehydratace a hmotnostní úbytek v důsledku dehydratace [49]

Důsledkem mechanochemické aktivace je bodové zahřívání kaolinitu, což má za následek dehydroxylaci kaolinitu na styčných bodech mezi mlecím médiem a kaolinitovými vrstvami. Předpokládá se, že se tak děje, když jsou v průběhu mletí kaolinitové vrstvy zhuťnuty mezi mlecími koulemi z korozivzdorné oceli. To je důvod, proč se dehydroxylace kaolinitu zintenzivňuje s rostoucí dobou mletí. Teplota celého materiálu se možná zvýší pouze minimálně, zatímco zvýšení teploty na styku dvou kaolinitových vrstev bude intenzivní.

Představa migrace protonů v průběhu perkusního mletí a jejich kombinace s hydroxylovými skupinami je již delší dobu známá. Obecně přijímaná představa dehydroxylace kaolinitu je založena na interakci dvou hydroxylových skupin ve dvoukrokovém procesu za vzniku molekuly vody transferem protonu, kdy v mřížce zůstane chemicky vázaný kyslík v podobě superoxidového aniontu. Tento fenomén je znám jako prototropie. [49], [50] V počáteční fázi dochází k odštěpení protonů z hydroxylových skupin umístěných v rovině sdílené mezi tetraedrickou a oktaedrickou sítí, v pozdějších fázích podléhají prototropii i hydroxyly lokalizované na nesdílených rovinách oktaedrických sítí. [50]

Chemicky lze reakční proces zapsat jako:



Tyto reakce se uplatňují při mechanochemické aktivaci kaolinitu. Je velmi pravděpodobné, že bodové zahřívání na specifických plochách vede až k dosažení vysokých teplot potřebných k dehydroxylaci. To vysvětluje zintenzivnění dehydroxylace se zvyšující se dobou mletí. Tyto kroky vyžadují delokalizaci protonu na specifických hydroxylových plochách. Takováto delokalizace může nastat za předpokladu, že mechanochemická aktivace způsobí zahřívání ve styčném bodě mezi dvěma částicemi. Aby došlo k tvorbě vody, musí protony migrovat k druhé hydroxylové ploše. Takováto protonová difuze je umožněna, jestliže je teplota dostatečně vysoká. Očekává se, že ne všechny bodové kontakty dosáhnou teploty dehydroxylace. Jestliže jsou dva sousedící hydroxyly zapojeny v dvoukrokovém procesu, bude tento proces homogenní. Jsou-li zapojeny nesousedící hydroxyly, bude tento proces vyžadovat protonovou difuzi (občas označovanou jako přeskok protonů) a pravděpodobně i protipůsobící kationtovou difuzi s molekulami vody vzniklými na vnějším povrchu. Homogenní proces je pravděpodobnější tam, kde jsou přítomny hydroxyly různých kyselostí. Lze konstatovat, že dehydroxylace kaolinů během mechanochemické aktivace probíhá právě homogenním procesem. [49]

3.3.5.2 Příprava pucolánů mechanochemickou aktivací kaolinitu

Pucolány jsou přírodní nebo průmyslové látky přidávané k portlandskému cementu s cílem zvýšit mechanickou pevnost a odolnost betonových struktur. Podle 197-1 (2000) je pucolán křemičitý nebo hlinitokřemičitý materiál, jenž sám o sobě vykazuje žádné nebo slabé pojivové vlastnosti, avšak v přítomnosti vody reaguje s hydroxidem vápenatým (CH) při normálních teplotách za vzniku sloučenin pojivové vlastnosti vykazujících.

K aktivaci reakčního potenciálu pucolánových materiálů bylo využito mnoho termických, mechanických a chemických metod. Při tepelných metodách se uplatňuje zahřívání materiálu, zatímco metody mechanické spočívají v dlouhodobém mletí a chemické metody využívají různé tzv. aktivátory, např. kyseliny nebo zásady.

Vizcayno a kol. se zabývali srovnáním pucolánových aktivit metakaolinu získaného tepelným zpracováním při řízené teplotě a amorfního kaolinové fáze získané mechanochemickým zpracováním v oscilačním mlýnu. Tepelné zpracování kaolinitu vedlo ke shlukování částic, obzvláště u vzorků s menší velikostí částic a nižším strukturním uspořádáním. Aktivní pucolán se podařilo připravit nejen tepelným, ale i mechanochemickým způsobem. Index pucolanity výsledného materiálu je funkcí mineralogického složení suroviny a doby mletí. U vzorku s minoritním obsahem kaolinitu bylo možné získat aktivní pucolán pouze mechanickým zpracováním. Mechanochemický proces dále vedl nejen ke zvětšení povrchu materiálu, ale také ke zvýšení reaktivity pucolánu. Tudíž, zvýšení doby mletí vede k zintenzivnění dehydroxylace kaolinitu a ke zvýšení indexu pucolanity. Pucolán získaný mechanochemickou aktivací kaolinitu s vysokým obsahem křemene vykazoval obzvláště dobré vlastnosti v brzké fázi mletí v důsledku urychlené mechanochemické amorfizace. Index pucolanity a mechanická odolnost pucolánu získaného mletím byly obdobné jako u pucolánu získaného tepelným zpracováním. Avšak malty s aditivou získanými mechanickou aktivací byly o něco více porézní než malty s pucolány získanými tepelným zpracováním. [51]

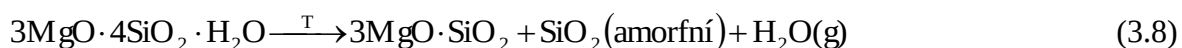
Mitrović a Zdujčić [52] připravovali pucolány ze srbských kaolinitů, konkrétně z Arandelovacske pánve, mletím v planetovém mlýnu. Ve své práci vyzkoušeli dva různé mlecí materiály – kalenou ocel a ZrO_2 , přičemž volba materiálu neměla výrazný vliv na výslednou pucolánovou aktivitu po 15 min mletí. Pucolánová aktivita však byla ovlivněna kontaminací otěrovým železem z ocelových koulí. Dále bylo zjištěno, že předúprava suroviny mletím má pouze mírný vliv na distribuci velikosti částic. XRD a TG-DTA analýzy odhalily

rychlý rozpad kaolinitové struktury (amorfizaci), převážně během prvních 15 minut. Absence signálu v IR spektru při 913 cm^{-1} pocházejícího z Al-O-H vazeb indikuje mechanochemickou dehydroxylaci a transformaci na amorfní kaolinit. Mletí nad 30 min nebylo nutné, neboť další mletí nemělo výraznější vliv na vlastnosti pulcánu.

3.3.6 Mechanochemická aktivace mastku

Mastek je hydratovaný křemičitan hořečnatý, jehož složení lze popsat jako $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nebo $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. [1] Díky svým vlastnostem, jako jsou chemická inertnost, měkkost, bělost, vysoká tepelná vodivost, adsorpční vlastnosti, apod., nachází široké využití v průmyslových odvětvích, jako jsou např. výroba keramiky, plnivo do papíru, barev nebo gumárenských a plastikářských výrobků [53], [54], [55], [56]. Mineralogicky je mastek klasifikován jako monoklinický fylosilikát bohatý na hořčík, spadající do skupiny mastku a pyrofilitu ($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$). Struktura mastku sestává z tri-oktaedrických (brucitových) sítí hořečnatých oktaedrů (O), přičemž každý z nich je uložen mezi dvěma sítěmi křemičitých tetraedrů (T), čímž tvoří tzv. T–O–T komplex nebo též 2:1 vrstvený komplex. T–O–T síť drží pohromadě pomocí slabých van der Waalsových sil. [57]

Endotermická dehydroxylace mastku nastává při $870\text{--}1050\text{ }^\circ\text{C}$ a vede k asi 4% úbytku hmotnosti. Rekrystalizace výsledné enstatitové ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) fáze je prakticky okamžitá a je doprovázena separací fáze bohaté na SiO_2 , která při dalším zahřívání rekrystalizuje na cristobalit.



Kinetika dehydroxylace mastku byla prostudována Wardem [1], který zjistil, že reakce odpovídá reakci prvního řádu. Aktivační entalpie byla stanovena na $423 \pm 17\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ a aktivační entropie na $67 \pm 17\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Delaminace a ztráta krystalinity způsobené tangenciálním napětím v mlýnech různého typu byly pozorovány mnoha autory [53], [58], [59], [60]. Ptáček a kol. [1] se zabývali přípravou amorfní delaminované a dehydroxylované fáze vzniklé mechanochemickou aktivací mastku. Aktivační energie dehydroxylace mastku činila $404 \pm 4\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Tato hodnota vzrostla u delaminovaného produktu na $483 \pm 11\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Průměrná hodnota empirického reakčního řádu $1,1 \pm 0,2$ naznačuje, že se jedná o proces s kinetikou prvního řádu. Zatímco mechanismus dehydroxylace nebyl ovlivněn mechanickým zpracováním, chování a fázové složení vzorku během tepelného zpracování bylo odlišné oproti původnímu mastku. Z amorfní fáze krystalizovala při teplotách kolem $800\text{ }^\circ\text{C}$ směs orthorhombického enstatitu a monoklinického clinoenstatitu. Aktivační energie procesu byla stanovena na $755 \pm 9\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Hodnota kinetického faktoru $2,8 \pm 0,3$ indikuje okamžitou nukleaci nové fáze.

Plně delaminovaný a amorfizovaný mastek zpracovaný při teplotách nižších než $800\text{ }^\circ\text{C}$ zůstává amorfní. Tato fáze byla pojmenována jako metamastek, analogicky ke vztahu mezi kaolinitem a metakaolinitem. [1]

Palaniandy a Azizli [61] sledovali mechanochemické vlivy suchého mletí v tryskovém mlýně při různých dávkováních, rotačních rychlostech třídače a mlecích tlacích na vlastnosti mastku. Vedle snižování velikosti částic byly pozorovány i mechanochemické vlivy na strukturu mastku, navzdory nízkému retenčnímu času částic v mlecí komoře (30 min). Významnou roli s ohledem na mechanochemické vlivy hrály jak abrazní, tak destruktivní mechanismy mletí. Stupeň krystalinity pomletého mastku se pohyboval mezi 26,5–85,3 %. [61]

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Analýza vstupních surovin

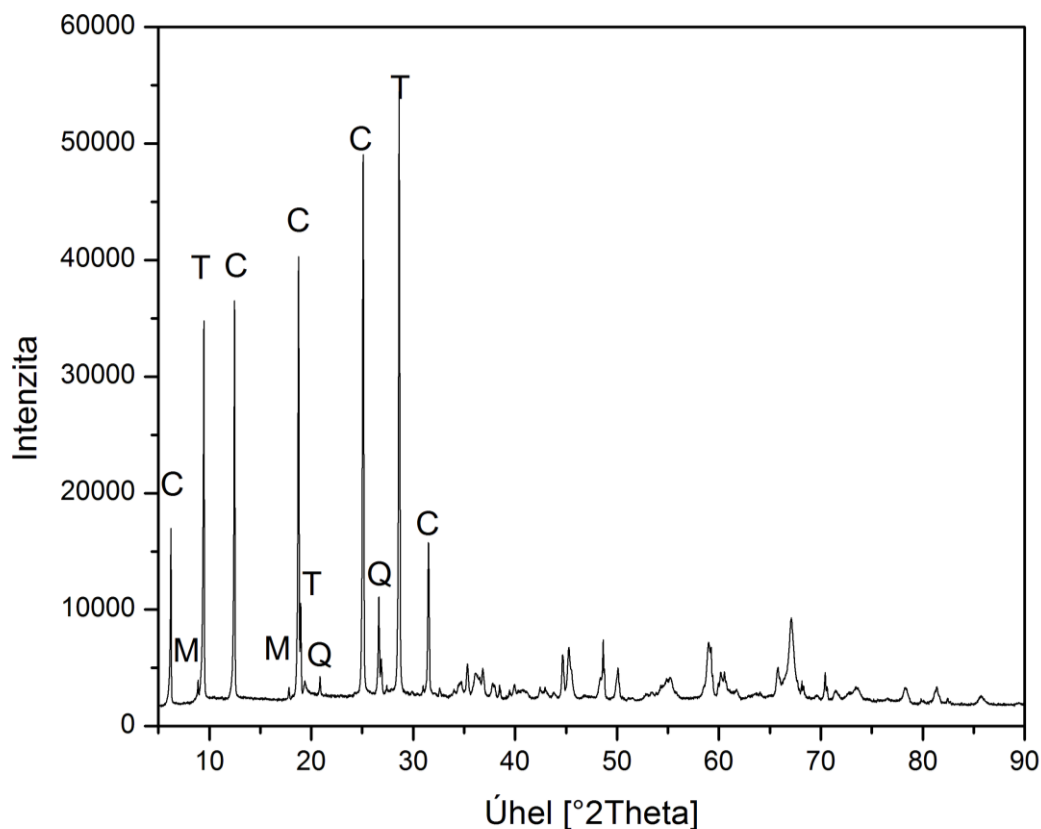
Obě zkoumané mastkové suroviny byly podrobeny prvkové analýze, kdy byly nejdříve vytaveny do roztoku na tavicím zařízení Vulcan od společnosti Fluxana a následně analyzovány na optickém emisním spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES). U obou vzorků byla rovněž stanovena ztráta žíháním; do kelímku z Al_2O_3 , předem vyžíhaného na $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$, bylo naváženo 1-2 g vzorku, kelímek se vzorkem byl vložen do muflové pece a žíhán při teplotě $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ (nárůst teploty $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) po dobu 1 hod a následně ochlazen rychlostí $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ na teplotu $200\text{ }^\circ\text{C}$. Poté byl kelímek se vzorkem vyjmut z pece a uložen k vychladnutí do exsikátoru. Po zvážení vychladlého kelímku byla celá procedura opakována.

V Tab. 6 je uvedeno chemické složení obou mastkových surovin. Suroviny H70 i KT1 sestávaly převážně z SiO_2 a MgO , surovina H70 měla i poměrně výrazné zastoupení Al_2O_3 .

Tab. 6 Chemické složení a ztráta žíháním mastkových surovin H70 a KT1

	H70	KT1
SiO_2	45,29	51,92
MgO	31,72	30,11
Al_2O_3	11,86	0,27
Fe_2O_3	1,27	0,18
CaO	0,52	2,18
LOI	9,06	9,42

Rovněž bylo stanoveno fázové složení vzorků pomocí rentgenové difrakční analýzy (XRD) a byly sledovány změny při jejich tepelném zpracování pomocí simultánní termogravimetrické a diferenční termické analýzy (TG-DTA). Fázové složení mastkové suroviny H70 zobrazuje difraktogram na Obr. 18. Z něj je patrné, že surovina je tvořena hlavně dvěma fylosilikátovými fázemi – mastkem a klinochlorem $(\text{Mg}_5\text{Al})(\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8)$, na hořčík bohatým fylosilikátem ze skupiny chloritů. Vzhledem k přednostní orientaci krystalů je bohužel obtížné určit přesný poměr obou fází v surovině, údaje o přibližném zastoupení jednotlivých fází jsou zobrazené v Tab. 7. V minoritním zastoupení se ve vzorku nacházejí také muskovit $(\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2)$, křemen (SiO_2) a dolomit $(\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2)$.

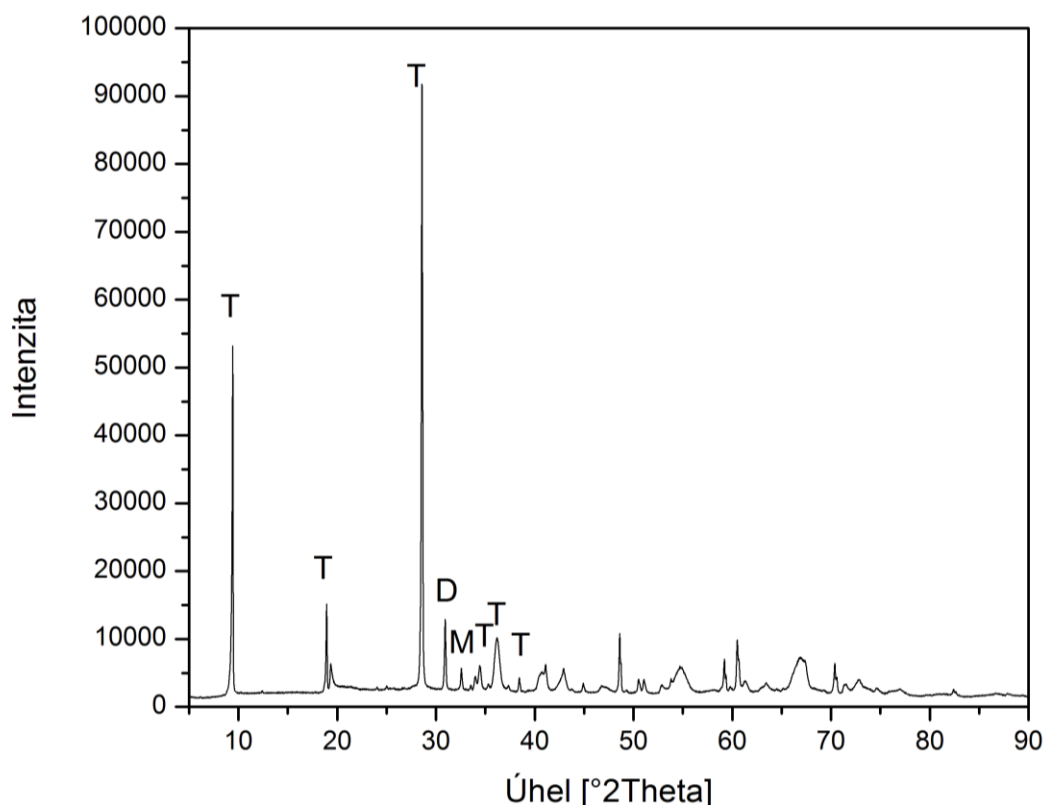


Obr. 18 Fázové složení mastkové suroviny H70 (T – mastek, C – klinochlor, M – muskovit, Q – křemen) před mechanickým zpracováním

Tab. 7 Zastoupení a Mohsovy tvrdosti jednotlivých fází v surovině H70

fáze	obsah (%)	Mohsova tvrdost [62]
klinochlor	59,4	2-2,5
mstek	29,8	1
křemen	9,0	7
muskovit	1,5	2
dolomit	0,3	3,5-4

Na Obr. 19 je vyobrazen difraktogram mastkové suroviny KT1. Tato surovina má oproti surovině H70 výrazně vyšší čistotu, obsahuje pouze zanedbatelné množství chloritů. Vedle mastku jsou zde jako minoritní fáze přítomny ještě fáze uhličitanové – dolomit a magnezit (MgCO_3). Obsah jednotlivých fází a jejich tvrdost jsou uvedeny v Tab. 8.



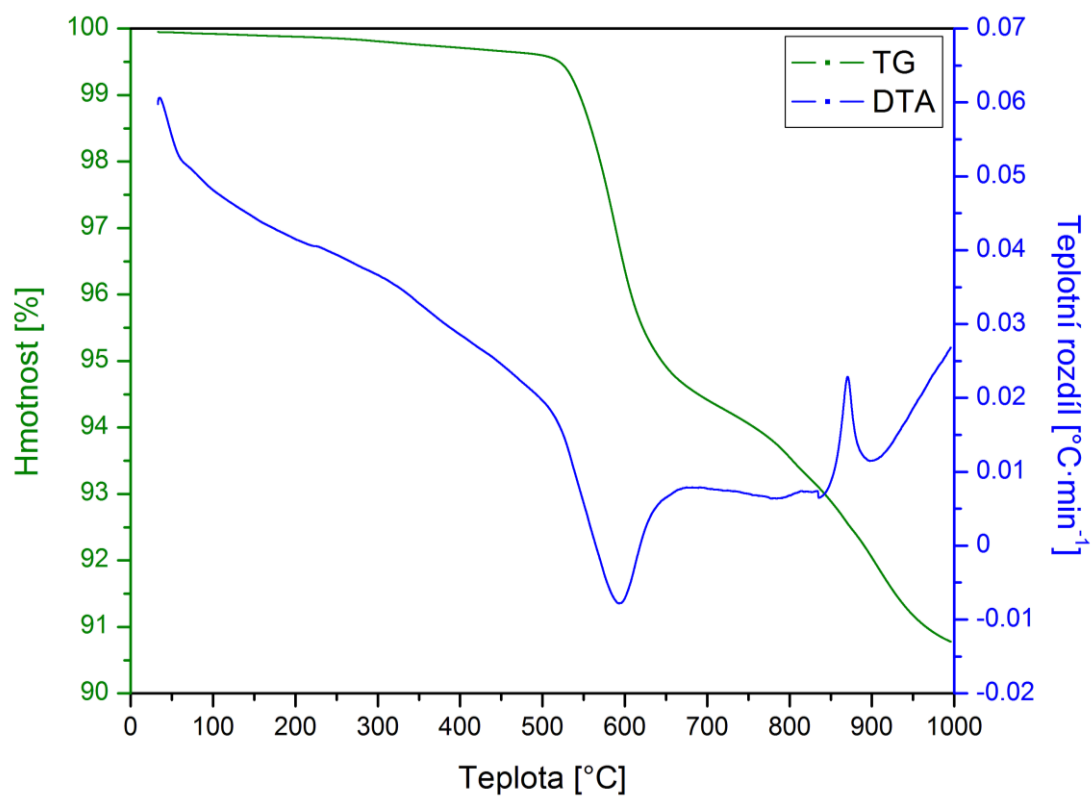
Obr. 19 Fázové složení mastkové suroviny KT1 (T – mastek, D – dolomit, M – magnezit)

Tab. 8 Zastoupení a Mohsovy tvrdosti jednotlivých fází suroviny KT1

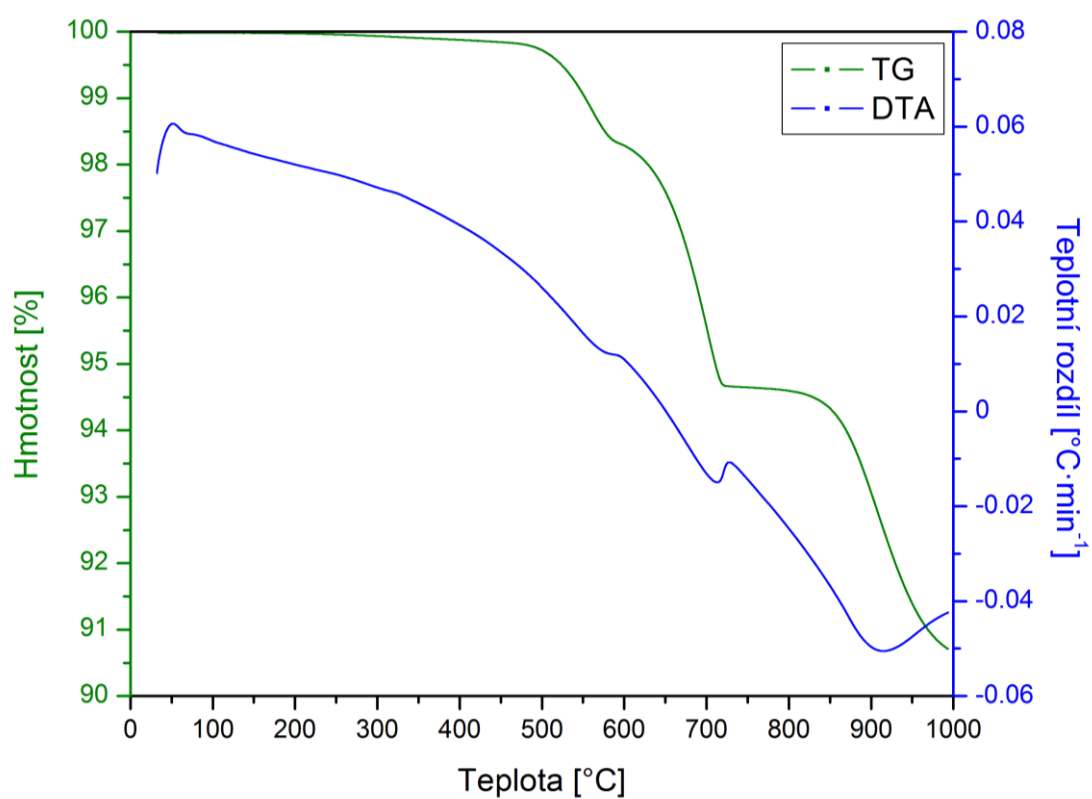
fáze	obsah (%)	Mohsova tvrdost [62]
mastek	79,8	1
dolomit	12,0	3,5-4
magnezit	7,0	3,5-5
klinochlor	0,1	2-2,5

Obr. 20 zobrazuje výstup z termické analýzy mastkové suroviny H70 v rozsahu teplot do 1 000 °C. Na termogravimetrické křivce (zelená křivka) jsou patrné dva zlomy (zhruba 600 °C a 800 °C). Na křivce DTA (modrá křivka) můžeme sledovat dva endotermní píky. Pík při 590 °C odpovídá dehydroxylaci mezivrstevní oktaedrické sítě klinochlorové fáze (viz struktura chloritů na Obr. 5), endotermní pík při 840 °C pak odpovídá dehydroxylaci vrstevních oktaedrických sítí mastku a klinochloru. Tento pík je následován exotermním píkem při 870 °C, indikujícím krystalizaci stabilních vysokoteplotních fází.

Na Obr. 21 je zobrazena TG-DTA křivka mastkové suroviny KT1. Na DTA křivce je možné pozorovat tři endotermní efekty; při zhruba 560 °C dochází k termickému rozkladu magnezitu, při 700 °C nastává rozklad MgCO_3 obsaženého v dolomitu a konečně při 900 °C dojde k rozkladu dolomitického CaCO_3 a k dehydroxylaci mastkové fáze.



Obr. 20 TG-DTA analýza maskové suroviny H70



Obr. 21 TG-DTA analýza maskové suroviny KT1

4.2 Příprava vzorků

Samotná příprava sestává ze dvou kroků – aktivace mastkové suroviny a následné kalcinace připraveného meziproduktu.

Při mechanochemické aktivaci dochází k delaminaci a dehydroxylaci mastkové suroviny v důsledku dlouhodobého mletí ve vhodném mlecím zařízení (vysokoenergetický mlýn - např. vibrační mlýn, planetový mlýn, attritor). Vzorek zároveň ztrácí svou krystalovou strukturu a stává se amorfním, čímž se mj. zvyšuje i jeho reaktivita. V následujícím kroku je meziprodukt zpracován kalcinací při vhodné teplotě, během níž se odpaří molekuly vody, které vznikly z hydroxylových skupin původního vzorku, přičemž po mechanické aktivaci zůstaly částečně adsorbovány na povrchu meziproduktu a částečně byly koordinovány v jeho struktuře.

4.2.1 Mechanochemická aktivace mastku

Pro účely mechanochemické aktivace byly vybrány nejvhodnější a nejdostupnější vysokoenergetické mlýny. Pro účely práce byla mastková surovina H70 aktivována ve dvou různých mlecích zařízeních, spadajících mezi výše zmíněné vysokoenergetické mlýny – ve vibračním mlýně a v attritoru. Průběh ztráty krystalinity materiálu byl sledován pomocí metody XRD, změna v chování materiálu při tepelném zpracování byla analyzována metodou TG-DTA. Dále bylo sledováno rozbíjení jednotlivých vazeb (FTIR-ATR), změna rozdělení velikostí částic (laserový granulometr) a změna struktury materiálu (SEM)

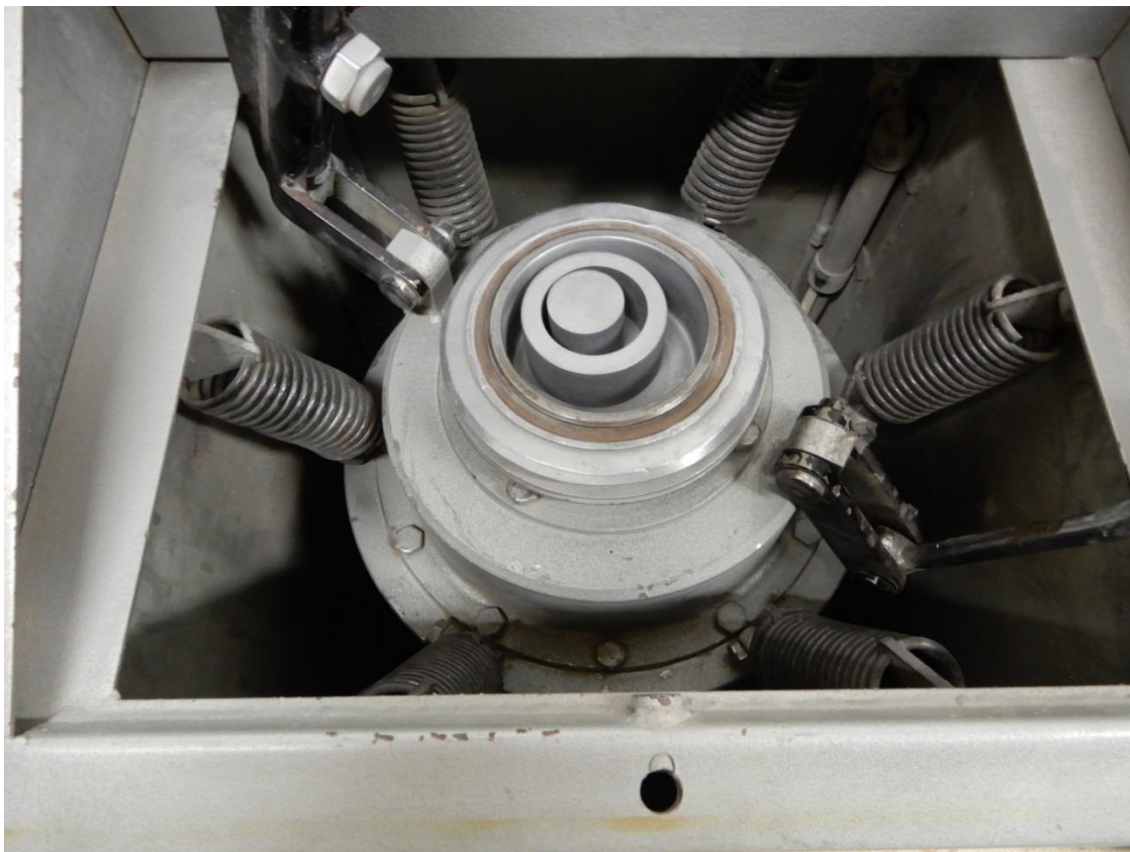
4.2.1.1 Vibrační mlýn

Mlecí komora vibračního mlýnu se díky rotaci nevybalancovaných závaží pohybuje po kruhových nebo eliptických trajektoriích. Třidimenzionální pohyb mlecí komor je ovlivněn rychlostí vibrace, horizontální amplitudou, vertikální amplitudou a fázovým posuvem. Akcelerace vibračního pohybu je určena jeho frekvencí a amplitudou.

Laboratorní vibrační mlýny se vyznačují vysokými frekvencemi (obvykle až 25 ot/s), ale nízkými amplitudami (2-4 mm) kmitů. Průmyslové mlýny pracují při frekvencích 16-19 ot/s a amplitudách pod 6 mm.

Mlecími tělesy bývají obvykle koule, válcovitá tělíska nebo tyče. Mlýn bývá naplněn mlecími tělesy ze 70-80 %. Vibrační mlýny se často využívají k přípravě velmi jemných produktů a k přípravě nanočástic mechanickou aktivací. Jejich značnou nevýhodou je nízký výkon. Kvůli vysokému příkonu energie a nízké kapacitě zpracovaného materiálu dochází při mletí ke značnému přehřívání, které je způsobeno téměř úplným zaplněním mlýnu a celkovou trajektorií mlecích těles v mlýně. [63]

Pro účely práce byl využit vibrační mlýn VM4 (Obr. 22).

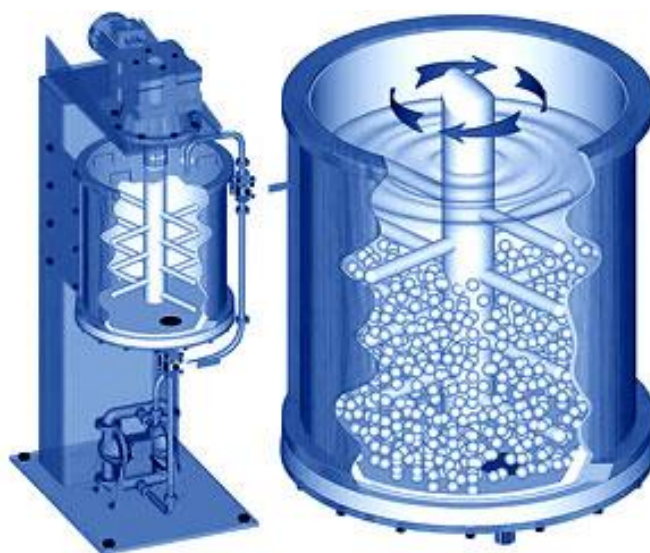


Obr. 22 Vibrační mlýn VM4

4.2.1.2 Attritor

Attritor [63] neboli promíchávaný mlýn byl vynalezen r. 1922 v USA Andrewem Szegvarim pro potřeby rychlé dispergace jemných částic síry pro vulkanizaci gumy. Tento typ mlýnu byl původně využíván v chemickém a farmaceutickém průmyslu, později našel využití v práškové a extrakční metalurgii. Attritor byl prvním vysokoenergetickým mlecím zařízením využitým pro přípravu materiálů mechanickým legováním.

Attritory sestávají z válcové mlecí komory s hřídelí s několika rotory vyčnívajícími z rotující hřídele (Obr. 23). Využívá se široká škála rotorů, např. ploché disky, disky s různými pravidelnými otvory nebo soustředné kruhy. Rotující hřídel uvádí mlecí tělesa, částice a v případě mokrého mletí i kapalinu do pohybu. Rotory dodávají mlecím koulím energii, což vede k zdobňování částic meliva v důsledku nárazů mezi koulemi, mezi koulemi a stěnou mlecí komory, a mezi koulemi a míchadlem. Jako mlecí média se běžně využívá sklo, písek, Al_2O_3 , ZrO_2 , SiC , ocel, guma, polyuretan a různé plasty. Důležitým parametrem mlecích těles je jejich hustota, která ovlivňuje jejich pohyb směsí částic, mlecích těles a (případně) kapaliny. [63]



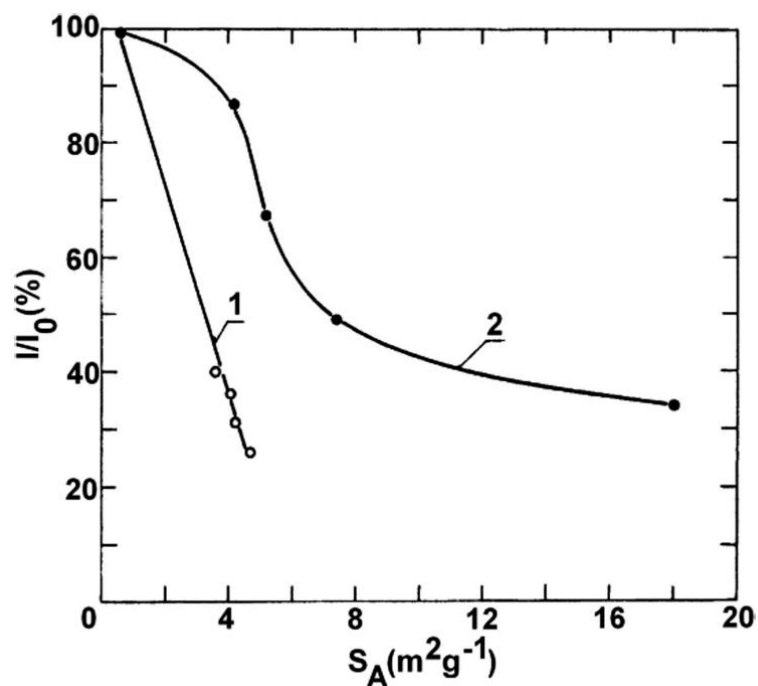
Obr. 23 Schéma attritoru [64]

Attritory využívají intenzitu rozmělnování mezi kontaktními plochami pohybujících se koulí, obdobně jako u konvenčních kulových mlýnů. Nejdůležitější charakteristikou attritoru je, že příkon energie je využíván přímo k mletí a nikoliv k roztočení nebo rozvibrování mlecí komory.

Attritory lze využít pro suché i mokré, vsázkové, cirkulační i kontinuální mletí. Vsázkové attritory se využívají pro zpracování obtížně melitelných materiálů, jako jsou WC, SiC nebo různé kovy. Cirkulační attritor sestává z attritoru a retenční nádrže. Kontinuální attritory jsou pak nejvhodnější ke zpracování velkých množství materiálu.

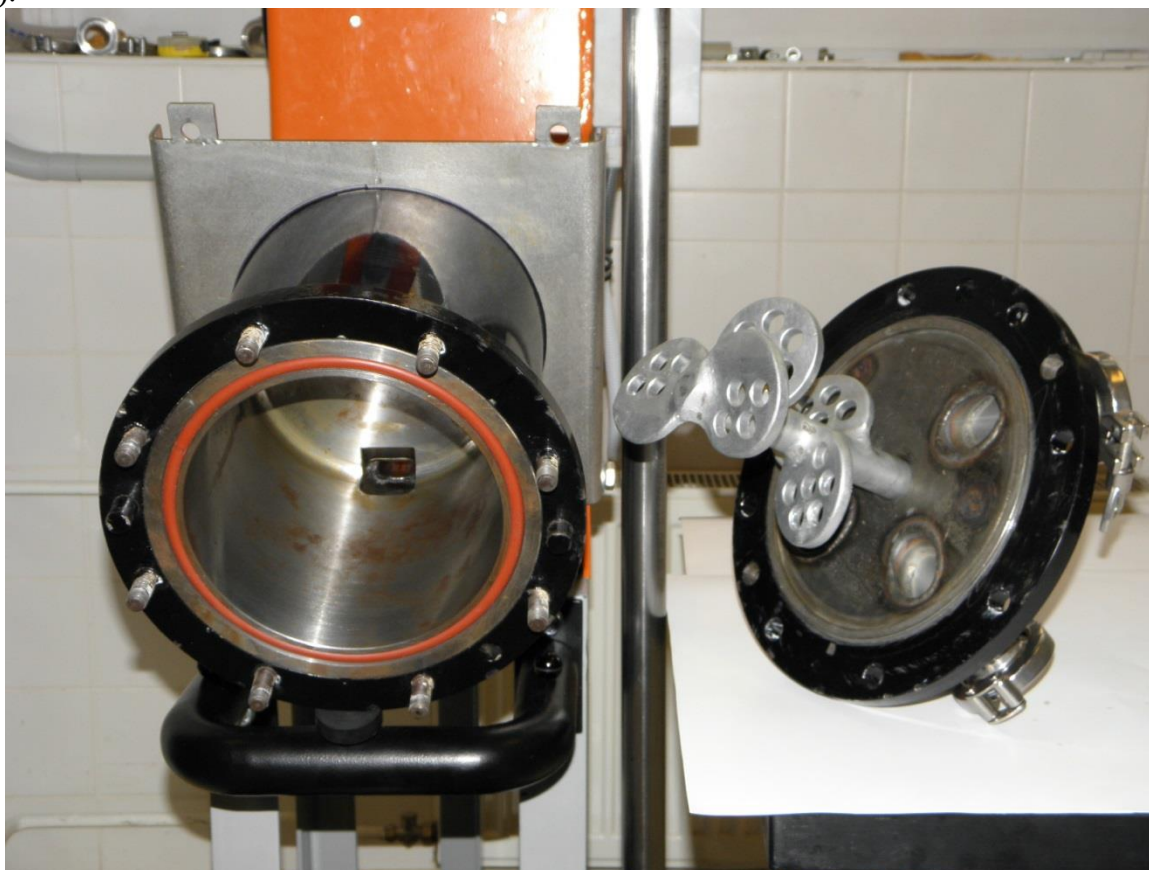
Bylo dokázáno, že attritory poskytují oproti jiným typům mlýnů značnou výhodu. Např. je-li SrFeO_3 aktivován ve vibračním mlýně, dochází k jeho amorfizaci již po krátkém mletí, což znemožňovalo využití takto upraveného materiálu kvůli zhoršení jeho magnetických vlastností. Naproti tomu během mletí v attritoru narůstal specifický povrch monotónně, zatímco krystalinita byla zachována nebo redukována výrazně slabší měrou nežli v případě mletí ve vibračním mlýnu. Příčinou je pravděpodobně to, že pohyb, který pohání mlecí tělesa, je u attritoru mnohem pravidelnější než u vibračního mlýnu, kde jsou frekvence pohybu mlecí komory mnohem nahodilejší nežli je tomu u frekvence otáčení míchadla v attritoru. [63]

Baláž ukázal rozdíly mezi mletím ve vibračním mlýnu a v attritoru na chalkopyritu. Z Obr. 24 je patrné, že produkty obou těchto typů mletí se liší specifickou neuspořádaností struktury. Tyto rozdíly jsou způsobeny rozdíly v konstrukci mlýnů a rozměrech mlecích těles. Mletí ve vodném prostředí a/nebo využití mlecích těles o menším průměru podporuje tvorbu nových povrchů, zatímco suché mletí a/nebo využití větších mlecích těles vede k upřednostnění amorfizace. [63]



Obr. 24 Závislost relativní intenzity vybraného difrakčního píku (I/I_0) na specifickém povrchu chalkopyritu mechanicky aktivovaného 1) ve vibračním mlýně, 2) v attritoru [63]

Pro mechanochemickou aktivaci mastkové suroviny byl využit mlýn Netzsch Attritor (Obr. 25).



Obr. 25 Promíchávaný mlýn Netzsch Attritor

4.2.1.3 Orientační stanovení energie mletí

Orientační hodnota potřebné energie mletí byla stanovena pomocí Bondovy rovnice (4.1):

$$W = \frac{\sqrt{100 \cdot W_i}}{\sqrt{P}} - \frac{\sqrt{100 \cdot W_i}}{\sqrt{F}} \quad (4.1)$$

kde W = energie mletí [kWh/t], W_i = Bondův index [kWh/t], P , F = hodnoty d_{80} pro vsázku (F) a produkt (P). [65], [66]

Tato rovnice byla odvozena pro kulový mlýn naplněný touto sestavou mlecích těles:

- 25 mlecích koulí o průměru 1,5'' (3,81 cm)
- 39 mlecích koulí o průměru 1,25'' (3,175 cm)
- 60 mlecích koulí o průměru 1'' (2,54 cm)
- 68 mlecích koulí o průměru 0,875'' (2,225 cm)
- 93 mlecích koulí o průměru 0,75'' (1,905 cm)

o celkové hmotnosti cca 20,125 g. [67]

Bondův index je parametr uvádějící množství energie potřebné pro zdrobnění 1 tuny suroviny z velmi velkých kusů na 100 μm .

Pro účely této práce byly namísto kulového mlýnu a výše uvedené sestavy mlecích těles využity mlýny a mlecí tělesa, s jejichž pomocí byla prováděna mechanochemická aktivace mastkové suroviny. Proto je třeba získané hodnoty brát pouze jako orientační. Jako surovina byl zvolen křemičitý normový písek střední dle ČSN EN 196-1. Pro tento písek jsou v literatuře uváděny hodnoty Bondova indexu v rozmezí 14-16 kWh/h [68]. Pro účely stanovení byla zvolena doba mletí 5 min.

Druhou metodou stanovení orientační energie mletí bylo měření spotřeby elektrické energie mlecím zařízením, konkrétně attritorem. V průběhu měření byly zaznamenávány proudy ve všech třech fázích a také napětí. Z naměřených hodnot byla vypočtena energie mletí podle vzorce:

$$\begin{aligned} P_0 &= \sqrt{3} \cdot U \cdot I_{\text{zát}} \cdot \cos \varphi \\ E &= P_0 \cdot t_{\text{mletí}} \end{aligned} \quad (4.2)$$

kde P_0 = příkon mlýnu, U = napětí, $I_{\text{zát}}$ = spotřeba proudu při zátěži, $\cos \varphi$ = účinník mlýnu, E = energie mletí, $t_{\text{mletí}}$ = potřebný čas mletí

Účinník motoru attritoru se nepodařilo zjistit, neboť výrobní štítek motoru byl při obnově mlýnu zatřen barvou. Proto byly vypočteny energie mletí pro předpokládané účinníky v rozmezí 0,8-0,9.

4.2.2 Kalcinace delaminovaného mastku

Druhým a finálním krokem studia metamastku je kalcinace suroviny po její dostatečné mechanochemické aktivaci.

Byl ozkoušen vliv různých teplot kalcinace (700 °C, 750 °C a 800 °C) na strukturu finálního produktu. 10 g delaminovaného mastku bylo kalcinováno v kelímku z Al_2O_3 v muflové peci při různých teplotách. Pec byla ohřívána rychlostí 300 °C/hod s výdrží 1 hod na teplotě kalcinace. Poté byla pec chlazená na 200 °C a produkt byl dochlazen v exsikátoru. Produkty kalcinace byly posléze zkoumány pomocí metod XRD a TG-DTA.

4.2.3 Sledování reaktivity připravených vzorků s roztoky aktivátorů

Nejdříve byla pomocí izotermického kalorimetru porovnána reaktivita vzorků v prostředí 50% NaOH v závislosti na době mechanochemické aktivace a teploty kalcinace. Srovnání bylo provedeno pro vzorky připravené z obou maskových surovin. 2 g vzorku byly smíchány s 1 cm³ 50% roztoku NaOH. U vybraných vzorků byla posléze sledována reaktivita v dalších prostředích simulujících možné využití v anorganických pojivech.

Pro účely sledování reaktivity KOH byl opět namíchán 50% roztok hydroxidu. S ohledem na nižší molární koncentraci vzniklého roztoku bylo třeba zvýšit množství roztoku potřebné pro sledování reaktivity na 1,4 cm³, tak aby látkové množství rozpuštěného hydroxidu v reakčním roztoku bylo v obou případech ekvimolární.

Roztok pro sledování reaktivity v prostředí Na₂CO₃ byl připraven rozpuštěním 25 g uhličitanu ve 100 g destilované vody. Z důvodu příliš vysokého potřebného množství připraveného roztoku (aby bylo množství čistého aktivátoru opět ekvimolární vůči ostatním případům) bylo nutno snížit navážku vzorku na 0,5 g.

Pro sledování reaktivity v prostředí vodního skla bylo použito vodní sklo o složení 16,687 % Na₂O, 31,75 % SiO₂ a 51,58 % vody. 7,38 g vodního skla bylo zředěno vodou na 10 cm³ a ze vzniklého roztoku byl odebrán 1 cm³, který byl smísen se 2 g vzorku.

Reaktivita v prostředí vodné suspenze Ca(OH)₂ byla sledována měřením vyvinutého tepla a tepelného toku po smísení 2 g vzorku a 1,41 g Ca(OH)₂ v 1 cm³ vody.

Reaktivita v prostředí H₃PO₄ byla proměřena po smísení 2 g vzorku s 1 cm³ 0,5 M kyseliny fosforečné.

4.3 Použité metody a přístroje pro analýzu vstupních surovin a produktů

4.3.1 Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Optické emisní spektrofotometry s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) patří v současnosti mezi nejvšestrannější přístroje pro anorganickou analýzu. Často bývají srovnávány s atomovými absorpčními spektrofotometry, u nichž leží teplota excitace ve směsi vzduchu a acetylenu v rozmezí 2000-3000 K, zatímco teplota excitace v argonu u ICP činí 5000 až 7000 K, což je dostačující pro excitaci mnoha prvků. Použití inertního plynu (argon) navíc ztěžuje tvorbu oxidů a nitridů analyzovaných prvků.

Je-li analyzovaný vzorek zvenčí vystaven energii plazmatu, dojde k excitaci jeho atomů. Při návratu excitovaných atomů do pozic s nižší energií dochází k uvolnění emisních paprsků a paprsky odpovídající vlnovým délkám fotonů jsou měřeny. Prvek je určen na základě pozice paprsků fotonů, a množství daného prvku ve vzorku je pak stanoveno na základě intenzity těchto paprsků.

Pro vznik plazmatu je třeba nejdříve dopravit argon do cívky v hořáku, přičemž na cívku na špičce hořákové trubice je aplikován vysokofrekvenční elektrický proud. Působením elektromagnetického pole vytvořeného vysokofrekvenčním proudem dochází k ionizaci argonu a tvorbě plazmatu. Plazma má vysokou elektronovou hustotu a teplotu (10 000 K) a jeho energie je využita k excitaci-emisi vzorku. Roztoky vzorků jsou zavedeny do plazmatu v atomizovaném stavu skrz úzkou trubici vedoucí středem hořáku.

Vybavení pro ICP-OES sestává ze zdroje světla, spektrofotometru, detektoru a jednotky zpracování dat. Nejběžnějšími typy jsou sekvenční typ s Czerny-Turnerovým monochromátorem a detektorem s fotonásobičem, a simultánní typ s echelle monochromátorem a polovodičovým detektorem. [69]

Pro stanovení chemického složení mastku byl využit optický emisní spektrofotometr s indukčně vázaným plazmatem Ultima 2 od společnosti Horiba Scientific.

4.3.2 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza (XRD) je analytická technika primárně využívaná pro fázovou identifikaci krystalických materiálů poskytující informace o rozměrech jejich základních stavebních jednotek.

Max von Laue r. 1912 zjistil, že se krystalické látky chovají jako trojrozměrné difrakční mřížky, které ohýbají rentgenové paprsky o vlnových délkách odpovídajících vzdálenostem rovin v krystalové mřížce. Metoda XRD je založena na konstruktivní interferenci monochromatických rentgenových paprsků v krystalové mřížce. Rentgenové paprsky jsou generovány v rentgence, v monochromátoru je vybrán jeden konkrétní paprsek, který je následně soustředěn a namířen na vzorek. Interakce dopadajících paprsků se vzorkem vede k interferenci, je-li splněna Braggova podmínka (rovnice 4.3):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.3)$$

kde λ označuje vlnovou délku elektromagnetického záření, d mezirovinovou vzdálenost a θ difrakční úhel.

Difraktované paprsky jsou detekovány a zpracovány. Skenováním vzorku v rozsahu úhlů 2θ lze získat všechny možné difrakční směry mřížky díky nahodilé orientaci v práškovém materiálu. Přeměna difrakčních píků na rozložení mezirovinových vzdáleností umožňuje

identifikaci minerálu, neboť každý minerál má unikátní soubor rozložení. Obvykle lze této identifikace dosáhnout srovnáním rozložení mezioviných vzdáleností se standardními referenčními píky. [70]

Pro účely práce byl využit rentgenový difraktometr Empyrean od společnosti Panalytical (Obr. 26).



Obr. 26 Rentgenový difraktometr [71]

4.3.3 Simultánní termogravimetrická a diferenční termická analýza

Termogravimetrická analýza (TG) se zabývá sledováním změn hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě [72]. Tato měření jsou prováděna pomocí termovah (neboli též termogravimetrického analyzáru). Termováhy kombinují vhodné elektronické mikrováhy s pískou, systémem pro regulaci teploty a počítačem, což umožňuje simultánní vážení a zahřívání nebo chlazení vzorku. Termováhy jsou umístěny v uzavřeném systému, aby bylo možno kontrolovat složení a tlak okolní atmosféry. Váhy musí být umístěny v inertní atmosféře při okolní teplotě. [73]

Diferenční termická analýza (DTA) spočívá v měření rozdílu teploty mezi referenčním a zkoumaným vzorkem, jež jsou vystaveny identickému tepelnému programu při symetrickém uspořádání vůči pisce. Jako referenční materiál lze využít jakoukoliv látku, která má téměř stejnou tepelnou kapacitu jako vzorek a která nepodléhá žádným změnám ve zvoleném teplotním rozsahu. Rozdíl teplot mezi vzorkem a referencí je měřen pomocí termočlánku, který je v kontaktu jak se spodkem kelímku, ve kterém je umístěn referenční vzorek, tak i se spodní částí kelímku s měřeným vzorkem. Teplota vzorku je měřena pomocí napětí.

Dochází-li ve vzorku ke změnám, vzorek absorbuje (endotermní) nebo uvolňuje (exotermní) teplo. Např. během tání pevného materiálu dojde k absorpci tepla, kdy je tepelná energie využita k podpoře fázové změny. Přístroj zaznamená, že je vzorek chladnější než reference, a na křivce závislosti rozdílu teplot na čase vykreslí tuto změnu jako endotermní. [72]

Pro účely práce byl využit přístroj pro simultánní termogravimetrickou, diferenční termickou a efluenční plynovou analýzu TA Instruments Q600 (Obr. 27).



Obr. 27 Přístroj pro simultánní analýzu TG-DTA-EGA [74]

4.3.4 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) je analytická metoda využívaná k identifikaci organických a některých anorganických materiálů pomocí infračerveného záření (IR). [75] Toto záření má vyšší vlnovou délku a nižší frekvenci než viditelné světlo. Záření je měřeno pomocí infračerveného spektrometru. [76] Při průchodu IR záření vzorkem je měřena absorbance záření různých vlnových délek, na základě čehož jsou poté určeny molekulární složení a struktura vzorku. [75] Vazby mezi různými prvky absorbují záření o různých frekvencích. Absorpční pásy různých vlnových délek v infračervené oblasti (neboli FTIR spektrum) jsou jedinečné pro každý materiál. Výstupem analýzy, tzv. IR spektrem, je graf závislosti absorbance na frekvenci nebo vlnové délce. [76]

Identifikace vzorků probíhá pomocí interferometru, který produkuje optický signál, v němž jsou zakódovány všechny IR frekvence. Následně je signál dekodován pomocí tzv. Fourierovy transformace. Tento proces slouží k zmapování spektrálních informací. Finální graf je nakonec porovnán se spektry uloženými v tzv. knihovně spekter. Pomocí mikroskopického nástavce lze analyzovat i vzorky od velikosti asi 20 μm , což umožňuje rychlou a levnou identifikaci neznámých vzorků, reziduí, filmů nebo vláken. FTIR lze rovněž využít ke stanovení míry oxidace v některých polymerech, stupně stabilizace v jiných polymerech nebo množství nečistot nebo aditiv. [76]

Zeslabený úplný odraz (ATR) je modifikace infračervené spektroskopie operující s měřením změn ve vnitřně odraženém IR paprsku po jeho kontaktu se vzorkem. IR paprsek je pod jistým úhlem namířen na krystal o vysoké optické hustotě a vysokém indexu lomu. Tento vnitřní odraz pak vede k tvorbě nestálé vlny, která se šíří po povrchu krystalu až do vzorku umístěného v kontaktu s tímto krystalem.

V oblastech IR spektra, v nichž tento vzorek absorbuje energii, dochází ke ztlumení vlny. Ztlumený paprsek se následně vrací do krystalu, opustí krystal na opačném konci, než kde je umístěn vzorek, a je usměrněn do detektoru. Detektor zaznamenává ztlumené IR paprsky v podobě signálu interferogramu, který lze následně použít k vygenerování IR spektra.

Metoda ATR je ideální pro analýzu silně absorbujících nebo hrubých vzorků, které často při transmisním měření tvoří silné píky. Nestálé vlny se totiž rozkládají exponenciálně s rostoucí vzdáleností od povrchu ATR krystalu, díky čemuž je tato metoda obecně necitlivá vůči tloušťce vzorku. Dalšími vhodnými pevnými vzorky pro tuto analýzu jsou např. homogenní pevné vzorky, povrchové vrstvy mnohavrstevných pevných látek nebo povlaky. Pomocí tvrdého ATR krystalu lze analyzovat dokonce i nepravidelné, tvrdé pevné vzorky, jako např. diamant. Mezi vhodné pevné látky pro ATR patří: lamináty, barvy, plasty, gumy, povlaky, přírodní práškové materiály a pevné látky, které lze rozemlít na prášek. Kromě toho je ATR často preferovanou analýzou pro kapalně vzorky, neboť k analýze je potřeba pouhého nanesení kapky vzorku na krystal. Pomocí této metody lze analyzovat vodné roztoky, viskózní kapaliny, povlaky nebo biologické materiály. [77]

K FTIR-ATR analýze byl využit FTIR spektrometr Nicolet iS50 vybavený ATR jednorázovým nástavcem (Obr. 28).



Obr. 28 FTIR spektrometr Nicolet iS50 včetně ATR jednorázového nástavce [78]

4.3.5 Rentgenová fotoelektronová spektrometrie

Rentgenová fotoelektronová spektrometrie (XPS) nebo též elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu (ESCA) je metoda pro analýzu povrchové chemie materiálů. Pomocí XPS lze stanovit chemické složení, empirický vzorec a chemický nebo elektronový stav prvků v materiálu. XPS spektra lze získat ozářením pevného povrchu svazkem rentgenových paprsků při simultánním měření kinetické energie a analýze elektronů emitovaných ze svrchních 1-10 nm analyzovaného materiálu. Fotoelektronové spektrum je zaznamenáváno pomocí počítání elektronů vyražených nad rozsah kinetických energií elektronů. Píky ve spektru jsou generovány atomy emitujícími elektrony o charakteristické energii. Z energií a intenzit fotoelektronových píků lze identifikovat a kvantifikovat všechny prvky na povrchu materiálu s výjimkou vodíku. Povrchová vrstva bývá charakterizována jako vrstva o tloušťce až tři atomových vrstev (cca 1 nm), v závislosti na materiálu. Vrstvy do tloušťky 10 nm jsou považovány za ultratenké filmy, vrstvy do cca 1 μm pak za tenké vrstvy. Zbytek je označován jako volně ložený materiál. Rozdíl mezi vrstvami se může lišit v závislosti na materiálu a jeho aplikacích.

Povrch představuje nespojitost mezi dvěma fázemi, proto jsou také vlastnosti povrchu odlišné od vlastností zbylého materiálu. Tyto rozdíly ve velkém rozsahu ovlivňují převážně vrstvu atomů. Uvnitř materiálu je atom obklopen ze všech stran ostatními atomy. Protože povrchový atom není obklopen ze všech stran, má vazebný potenciál, díky čemuž je povrch materiálu reaktivnější než jeho vnitřní část.

Jakmile atom nebo molekula absorbuje foton rentgenového záření, může dojít k vyražení elektronu. Kinetická energie elektronu závisí na energii fotonu a na vazebné energii elektronu (tj. energii potřebné k vyražení elektronu z povrchu). Měřením kinetické energie elektronů lze určit, které prvky se nacházejí v blízkosti povrchu materiálu, jejich chemický stav a vazebnou energii elektronu. Vazebná energie elektronu je ovlivněna několika faktory, např. prvkem, z něž je elektron emitován, orbitalem, ze kterého je elektron vyražen, nebo chemickým prostředím atomu, z něž je elektron emitován. [79]

Pro účely práce byl využit spektrometr Kratos Ultra DLD (Obr. 29).



Obr. 29 Rentgenový fotoelektronový spektrometr Kratos Ultra DLD [80]

4.3.6 Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) je technikou využívanou ve výzkumu materiálů, umožňující získání snímků při značném zvětšení, stejně jako analýzu jednotlivých krystalů nebo jiných prvků. SEM snímek o vysokém rozlišení je schopen zobrazit detaily až při 25 Å, případně i méně. Ve spojení s technikami rentgenové mikroanalýzy (EDS) je možné určit i složení jednotlivých krystalů nebo prvků.

Běžný skenovací elektronový mikroskop pracuje při vysokém vakuu. Ve vhodném zdroji, typicky wolframovém vlákne nebo elektronovém děle, je generován svazek elektronů, který je následně urychlen tzv. urychlovacím napětím (např. 20 kV) a prochází systémem štěrbin a elektromagnetických čoček, kde dojde k jeho zaostření. Takto upravený paprsek pak skenuje povrch vzorku. Během tohoto procesu jsou ze vzorku vyzařovány elektrony, načež jsou zachycovány pomocí vhodně umístěného detektoru.

Paprsek skenující povrch vzorku je přesně synchronizován se snímkem na obrazovce. Detektor elektronů kontroluje jas snímku – je-li detektorem z daného místa zachyceno zvýšené množství elektronů, projeví se tak zvýšením jasu na obrazovce. Naopak, je-li z daného místa emitováno elektronů méně, obraz bude tmavší.

Zvětšení snímku je dáno poměrem velikosti obrazovky k velikosti skenované plochy vzorku. K vyššímu zvětšení je tudíž třeba zaměřit menší plochu.

Rozlišujeme různé typy elektronových snímků. Nejčastěji se k zobrazení povrchu vzorku využívají sekundární elektrony a zpětně odražené elektrony. Sekundární elektrony se využívají hlavně k zobrazení lomových ploch a lze s nimi získat snímky o vysokých rozlišeních. Zpětně odražené elektrony se typicky využívají k zobrazení leštěných ploch, neboť jas zpětně odražených elektronů je závislý na protonovém čísle atomu (případně průměrném protonovém čísle u sloučenin). Zpětně odražené elektrony vytváří prvkovou mapu povrchu daného vzorku. [81]

Ke sledování morfologických změn vzorku v průběhu mletí byl využit skenovací elektronový mikroskop EVO LS10 od společnosti Zeiss (Obr. 30).



Obr. 30 Elektronový skenovací mikroskop Zeiss EVO LS10 [82]

4.3.7 Laserová analýza velikostí částic

V důsledku interakce světla s částicemi dochází k jeho difrakci, která může být popsána pomocí Fraunhoferovy nebo Mieovy teorie. Kulovité částice vykazují typické prstencovité difrakční obrazce. Vzdálenost r_0 prvního minima od středu závisí na velikosti částice. K zobrazení distribuce intenzity difraktovaného světla se obvykle využívá víceprvkový fotodetektor.

Simultánní difrakce na jedné nebo více částicích vede k superpozici difrakčních píků jednotlivých částic dokud se tyto částice pohybují, a difrakce mezi částicemi je pak zprůměrována. [83]

V závislosti na konkrétní aplikaci rozlišujeme analýzy na suché a mokré cestě. Při suché cestě je analyzovaný vzorek vstříknut do proudu čistého stlačeného vzduchu uvnitř Venturiho trubice. Pokles tlaku napříč Venturiho trubicí je uzpůsoben tak, aby byla vynaložena dostatečná energie pro dispergaci, aniž by při tom došlo k rozbití částic. Oproti tomu, analýza na mokré cestě vyžaduje dispergaci částic ve vhodné kapalině, během níž dochází v důsledku zvlhčení a jemného otěru při míchání k jejich deaglomeraci. Rovněž lze k separaci aglomerátů využít ultrazvuk, tento proces však vyžaduje šetrnou optimalizaci. [84]

Pro účely práce byl využit přístroj Helos KR od společnosti Sympatec (Obr. 31).



Obr. 31 Laserový analyzátor velikostí částic Sympatec Helos KR [85]

4.3.8 Stanovení měrného povrchu metodou BET

BET (Brunauer, Emmet, Teller) teorie nachází uplatnění při vyhodnocování dat získaných při sledování adsorpce plynů a následném výpočtu měrného povrchu. Vypočtený měrný povrch se vyjadřuje v jednotkách povrchu vztažených na jednotky hmotnosti ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Před vlastní analýzou je třeba povrch vzorku zbavit fyzikálně vázaných nečistot tzv. odplyňováním. Toho se obvykle dosáhne zvýšením teploty ve vakuu nebo v inertním plynu. Tento proces je nutno pečlivě kontrolovat a monitorovat, abychom dostali co nejpresnější a nejreprodukovatelnější výsledky.

Měrný povrch materiálu je poté stanoven pomocí fyzikální adsorpce plynu (obvykle N_2 , Kr, Ar) na povrch vzorku při kryogenních teplotách (obvykle teplota kapalného dusíku nebo kapalného argonu). Výběr použitého plynu závisí na předpokládaném měrném povrchu a vlastnostech vzorku. Jakmile je změřeno množství adsorbovaného plynu (volumetricky nebo pomocí kontinuálního průtokového analyzátoru), provedou se výpočty předpokládající vytvoření monomolekulární vrstvy známého plynu. BET analýza měrného povrchu musí být provedena v lineární části BET křivky, kterou lze systematicky vyhodnotit pomocí Rouquerolovy transformace.

Měrný povrch lze vyjádřit i v jednotkách povrchu vztažených na objem vzorku ($\text{m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$). Jedná se o tzv. objemový měrný povrch, který získáme vynásobením BET měrného povrchu hustotou materiálu. [86]

Měrný povrch připravených vzorků byl stanoven pomocí přístroje NOVA 2200e od společnosti Quantachrome Instruments.

4.3.9 Izotermická kalorimetrie

Kalorimetry jsou zařízení schopná měřit teplo uvolněné nebo spotřebované při fyzikálních, chemických nebo biologických procesech. U tepelně vodivostního kalorimetru je okamžitá tepelná energie, vyvolaná ve vzorku, měřena pomocí senzoru tepelného toku umístěného mezi vzorkem a chladičem. Celkové teplo je rovno integraci tepelné energie podle času.

Tepelně vodivostní kalorimetr sestává ze vzorku a držáku vzorku, které jsou v tepelném kontaktu pouze se senzorem tepelného toku, který je připevněn na chladič. Tyto komponenty jsou umístěny v lázni o konstantní teplotě nebo v izolované nádobě. Jako senzory tepelného toku se využívají termočláňkové destičky. Jedna destička je tvořena mnoha termočláňky z p- a n-dopovaného telluridu bismutitého, zapojených v elektrickém obvodu sériově za účelem dosažení vysokých výstupních napětí, avšak tepelně paralelně, aby bylo dosaženo vysoké poměru výstupního napětí k rozdílu teplot. Termočláňky pracují na principu Seebeckova jevu, kdy je v důsledku teplotních rozdílů mezi dvěma spoji generováno napětí napříč dvěma různými vodivými nebo polovodivými materiály. Citlivost termočláňku určuje tepelná konduktance přístroje K a Seebeckův koeficient E . Tyto dva koeficienty upravují vztah mezi rychlostí tepelného toku, respektive produkovaným napětím, a teplotním rozdílem mezi vzorkem a chladičem. Poměr těchto koeficientů udává rychlost tepelného toku výstupním napětím, tedy kalibrační koeficient ε , ideálního kalorimetru:

$$\varepsilon = \frac{K}{E} \quad (4.2) \quad [87]$$

Pro účely práce byl využit izotermický mikrokolorimetr TAM Air od TA Instruments.

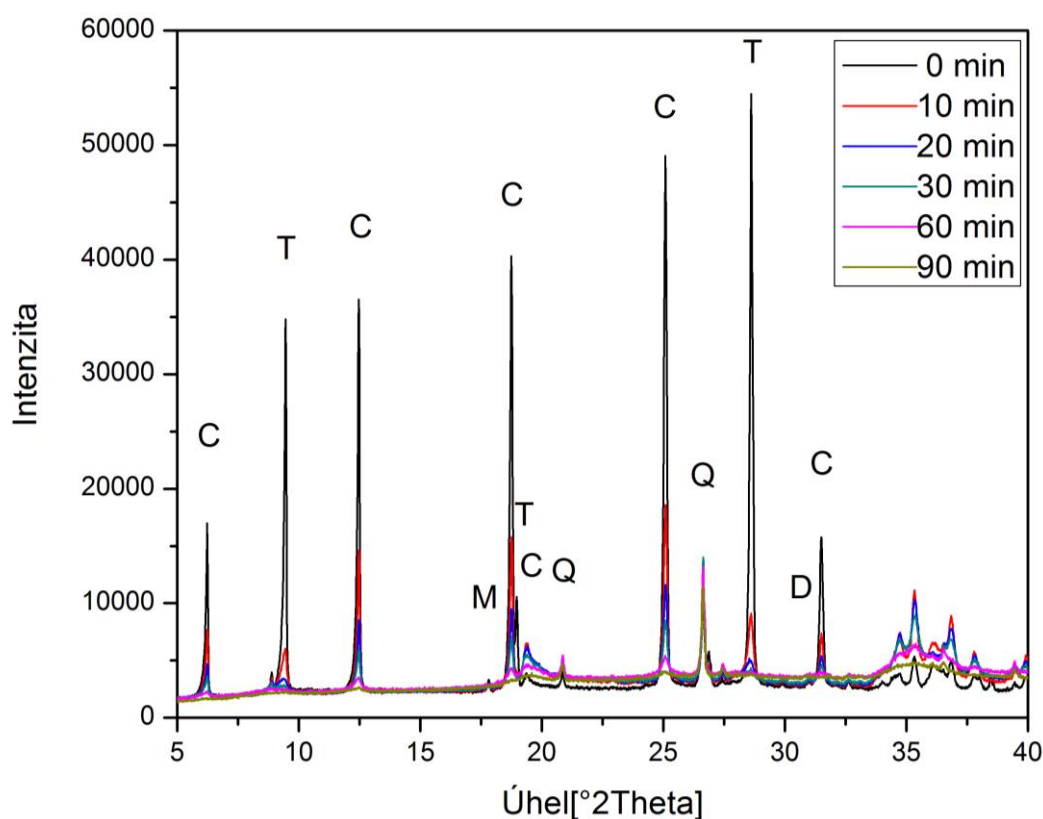
5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Mechanochemická aktivace mastkové suroviny

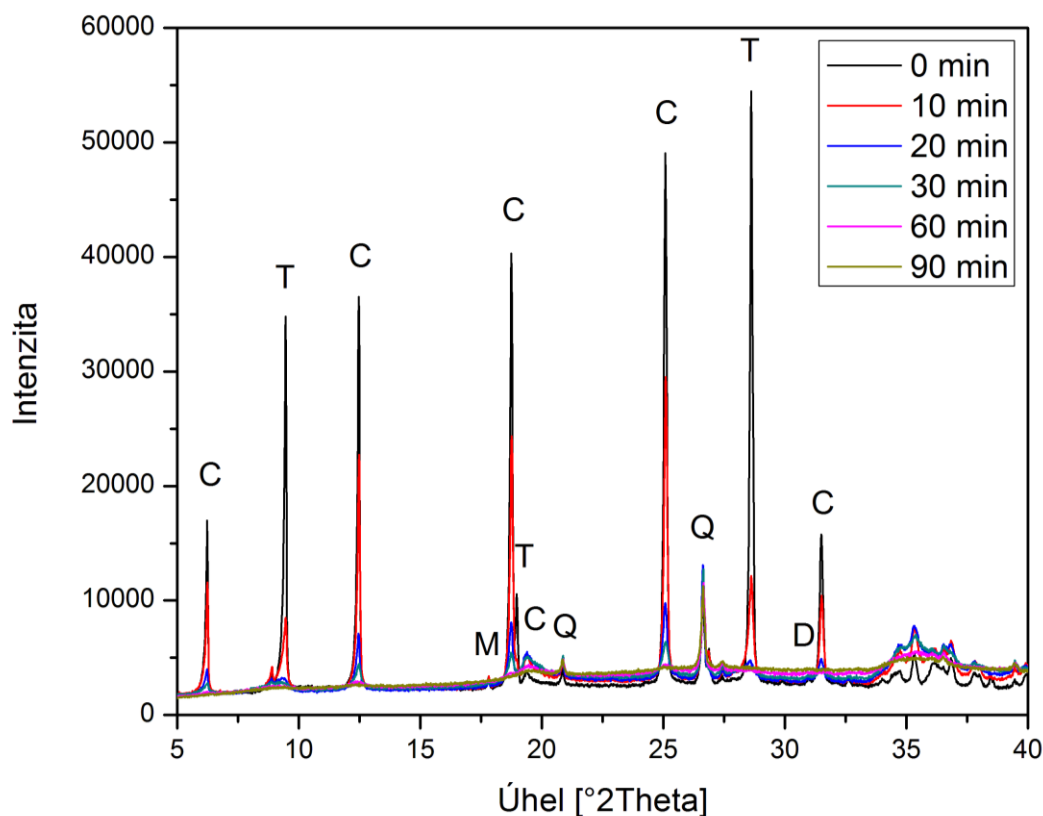
Dlouhodobé mletí mastkové suroviny ve vysokoenergetických mlýnech se výrazně projevilo na její struktuře, morfologii i výstupech z termické analýzy.

5.1.1 Vliv na strukturu materiálu

Snad nejnázorněji ilustrují průběh mechanochemického procesu diagramy na Obr. 32 a Obr. 33, kdy při mletí mastkové suroviny H70 došlo k výraznému snížení krystalinity materiálu jak v případě mletí ve vibračním mlýně (Obr. 32), tak i v případě využití attritoru (Obr. 33). V obou případech dochází ke značné redukci intenzity všech píků, příslušejících mastku (T), klinochloru (C) a muskovitu (M). Tento jev však nebyl pozorován v případě píků náležících křemenu. Ten díky své tvrdosti (Mohsova tvrdost 6-7), vyplývající z prostorového uspořádání sítě tetraedrů, mnohem snáze odolává tangenciálnímu napětí produkovanému mlecím zařízením než fylosilikátové fáze, jejichž vrstevnaté struktury jsou mletím snáze rozrušeny. Znatelné rozdíly lze pozorovat i u chování mastkové a klinochlorové fáze v průběhu mletí. Při mlecích časech nad 20 min se krystalinita mastkové fáze mění jen minimálně, zatímco u klinochloru lze takto soudit až po více než 30 min mechanochemické aktivace.

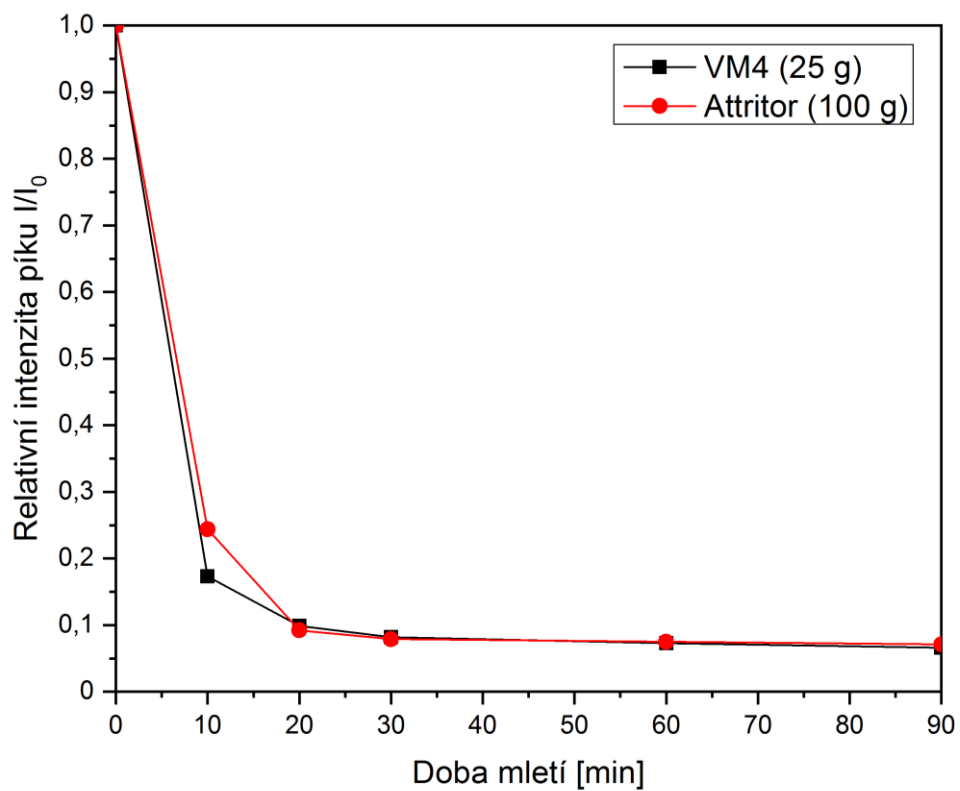


Obr. 32 Úbytek intenzity píků jednotlivých fází mastkové suroviny H70 v průběhu mechanochemické aktivace ve vibračním mlýnu VM4 (T – mastek, C – klinochlor, M – muskovit, Q – křemen)

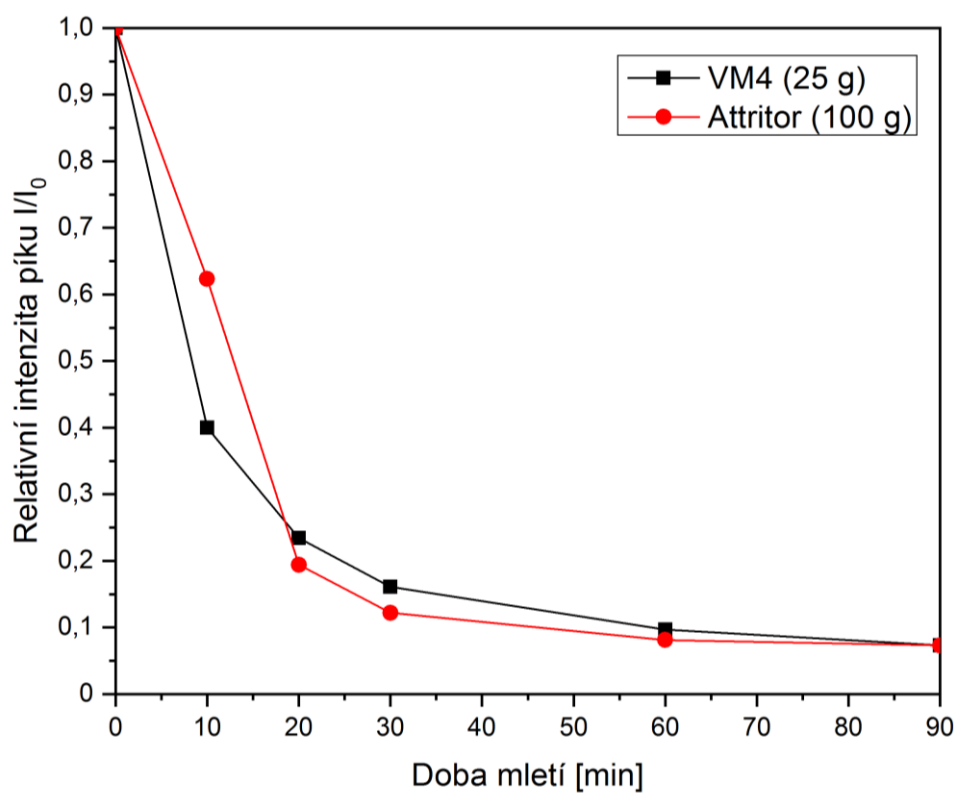


Obr. 33 Úbytek intenzity píků jednotlivých fází mastkové suroviny H70 v průběhu mechanochemické aktivace v promíchávaném mlýně Netsch Attritor (T – mastek, C – klinochlor, M – muskovit, Q – křemen)

Při porovnání obou použitých vysokoenergetických mlýnů (Obr. 34, Obr. 35) lze vysledovat, že v prvních 10 minutách probíhá amorfizace materiálu ve vibračním mlýně intenzivněji a při dalším mletí klesá krystalinita již výrazně pozvolněji, zatímco v případě attritoru dochází k poměrně intenzivnímu poklesu intenzit píků jak v prvních 10 minutách, tak i v časovém úseku mezi 10-20 minutami. Nad 20 minut mletí pak má pokles intenzit píků u obou mlecích zařízení srovnatelný průběh.

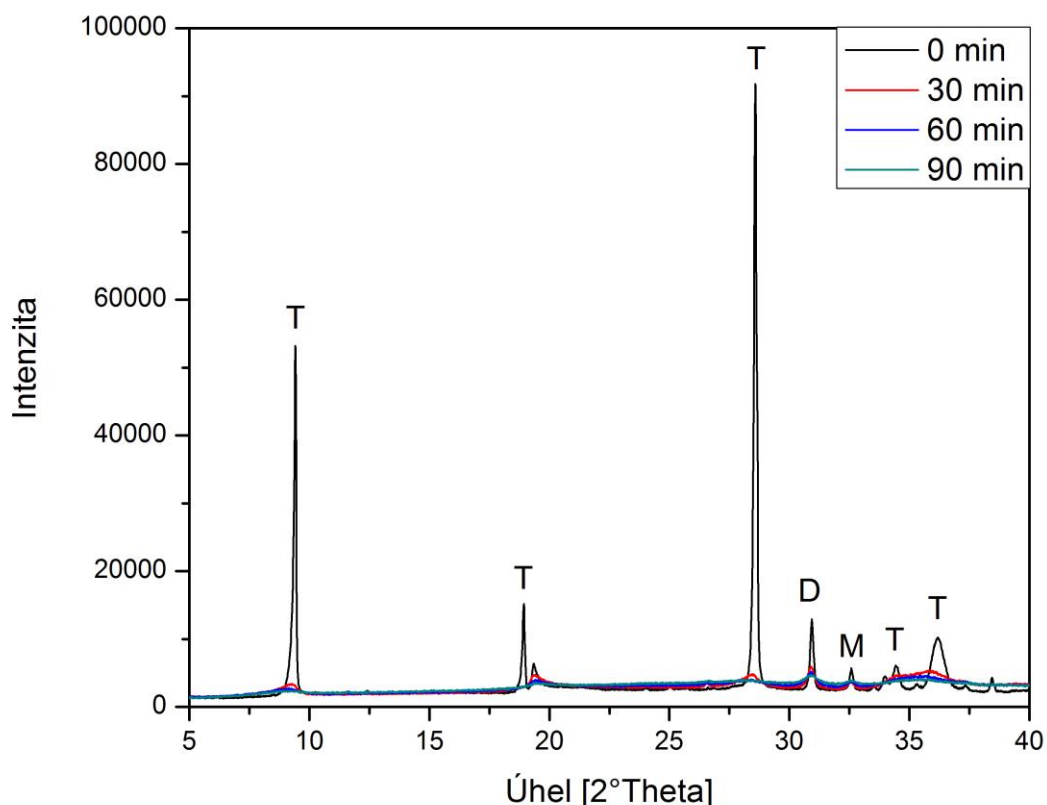


Obr. 34 Časový úbytek relativní intenzity píku mastkové fáze při mletí suroviny H70



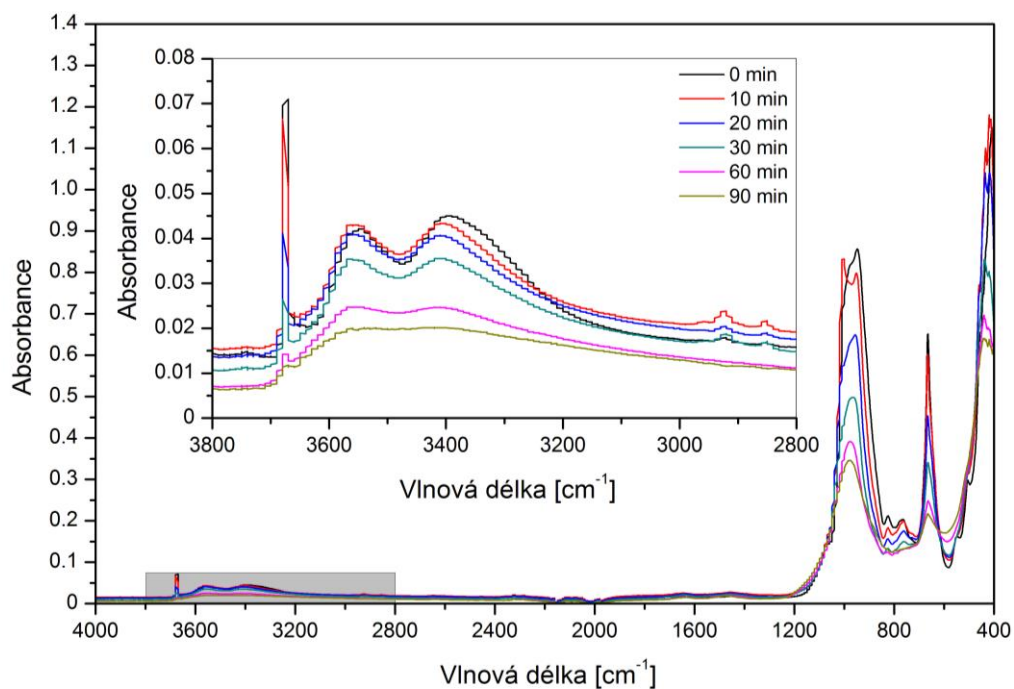
Obr. 35 Časový úbytek relativní intenzity píku klinochlorové fáze při mletí suroviny H70

V případě mechanochemické aktivace mastkové suroviny KT1 v časech 30 min; 60 min a 90 min rovněž došlo k výraznému rozbití krystalové struktury všech tří hlavních fází (Obr. 36). Ve srovnání se surovinou H70 se ukazuje, že díky výrazně vyššímu zastoupení mastku na úkor fází s vyšší Mohsovou tvrdostí měly produkty mechanochemické aktivace více amorfni charakter.

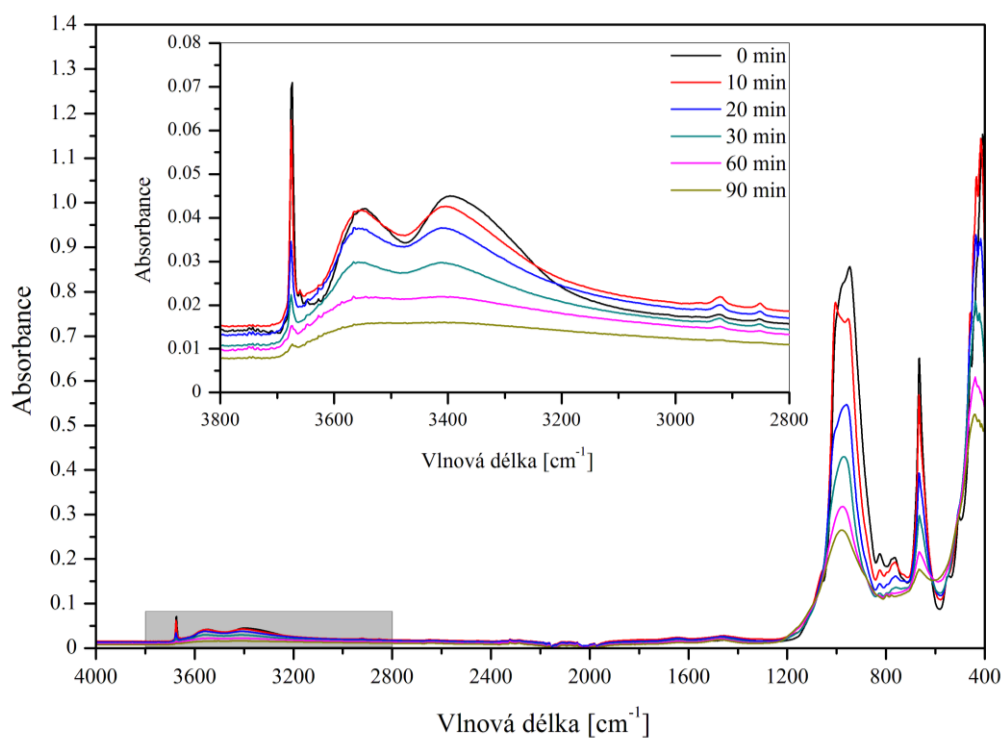


Obr. 36 Úbytek intenzity píků jednotlivých fází mastkové suroviny KT1 v průběhu mechanochemické aktivace v promíchávaném mlýně Netsch Attritor (T – mastek, D – dolomit, M – magnetit)

Diagramy na Obr. 37 a Obr. 38 reprezentují výsledky infračervené spektroskopie původní a mechanochemicky aktivované mastkové suroviny H70 ve vibračním mlýně VM4. Potvrzují destrukci jednotlivých vazeb v obou hlavních fylosilikátových fázích. Rozpad brucitových vrstev je ilustrován v následujících diagramech a schématech na Obr. 39, Obr. 43 a Obr. 44 úbytkem intenzity valenčních (3674 cm^{-1}) a deformačních pásů (665 cm^{-1}) Mg-OH a pásu Mg-O vazby (505 cm^{-1}). Pokles intenzit valenčních (947 cm^{-1}) a deformačních pásů (409 cm^{-1}) Si-O poukazuje na rozklad tetraedrických sítí. V průběhu mletí dochází i k přerušení vazeb Si-O-Mg (valenční pás 459 cm^{-1}), reprezentujících propojení tetraedrických a oktaedrických sítí. Z grafů můžeme rovněž pozorovat postupnou dehydroxylaci v podobě úbytků valenčních pásů mezivrstevných OH skupin (3546 cm^{-1} a 3396 cm^{-1}) v klinochlorové struktuře (Obr. 41). V klinochlorové fázi dochází i k rozštěpení vazeb Al-O v tetraedrické síti (812 cm^{-1}) a vodíkových můstků (SiAl)O-OH (752 cm^{-1}) mezi vrstvou a mezivrstevnou brucitovou sítí. [1], [88]

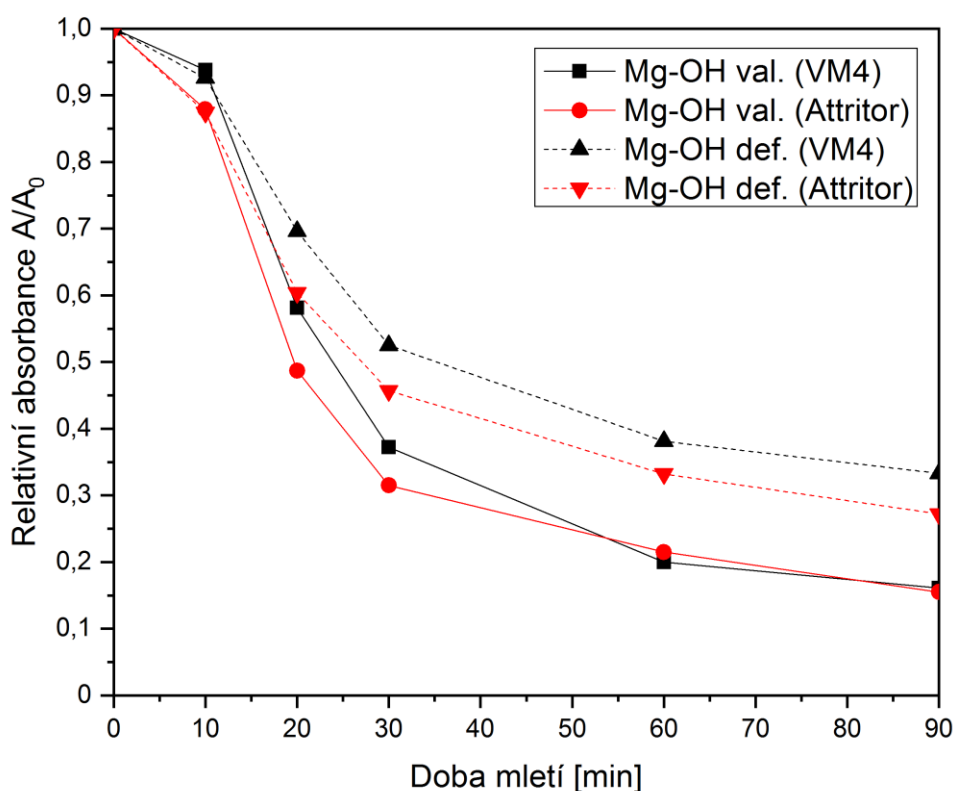


Obr. 37 Infračervená spektra původní a mechanochemicky aktivované mastkové suroviny H70 ve vibračním mlýně VM4

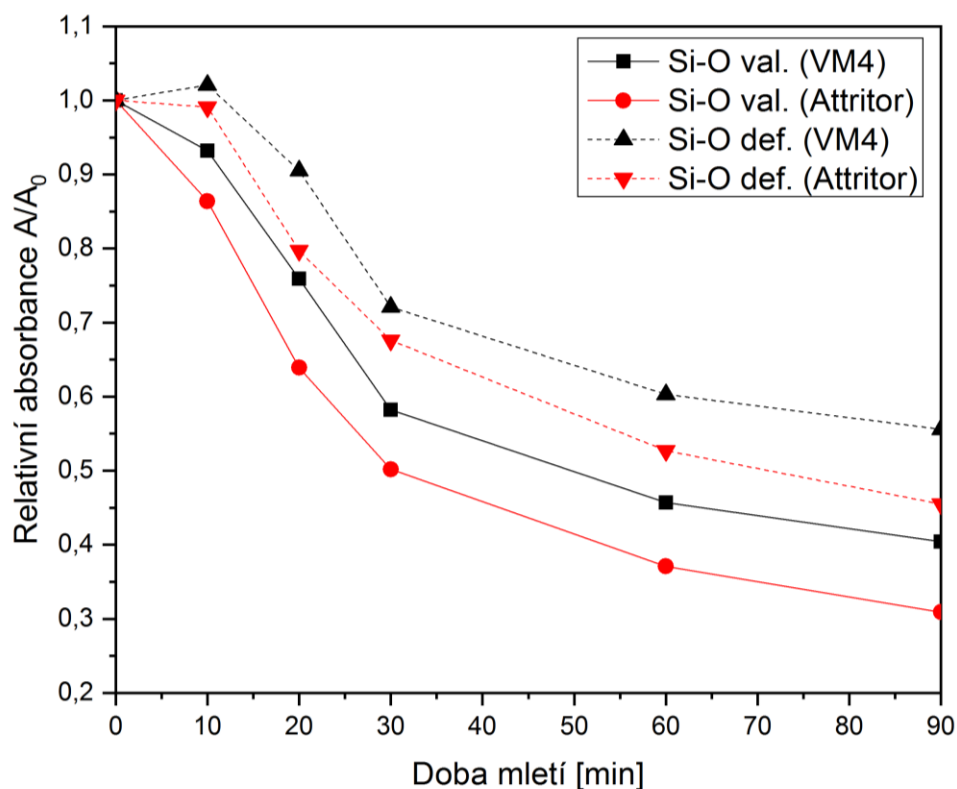


Obr. 38 Infračervená spektra původní a mechanochemicky aktivované mastkové suroviny H70 v attritoru

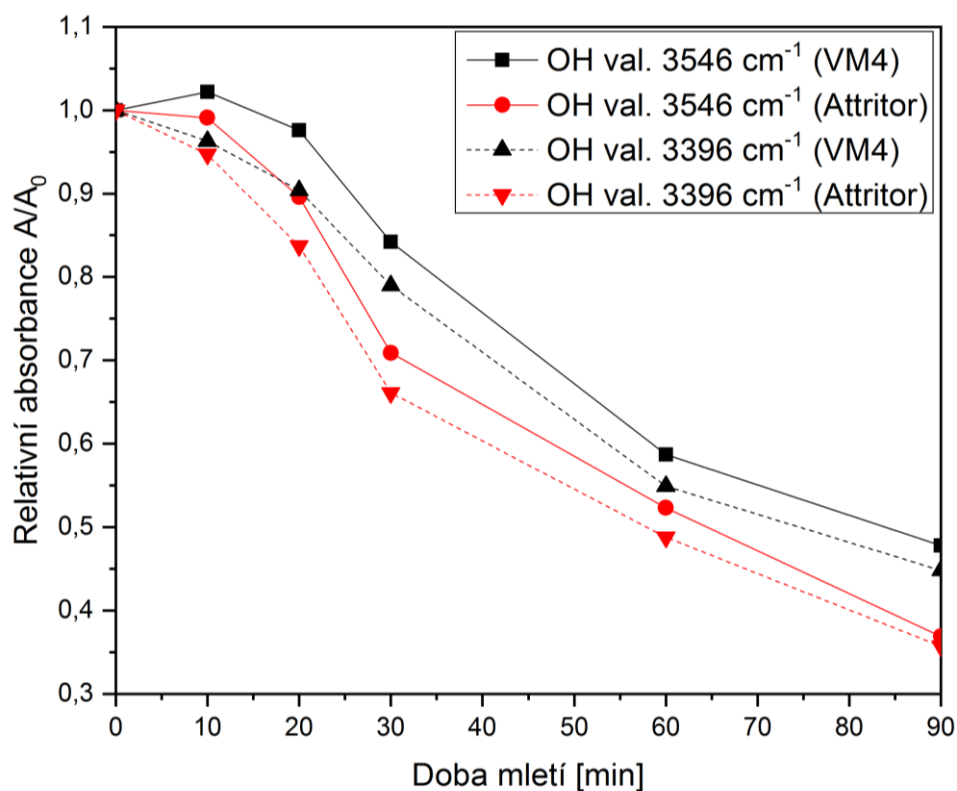
Z Obr. 39, Obr. 40, Obr. 41 a Obr. 42 je patrné, že při mletí 100 g suroviny v promíchávaném mlýně byla intenzita štěpení vazeb v materiálu vyšší ve srovnání s mletím 25 g ve vibračním mlýně. V případě Mg-OH, Si-O, (SiAl)O-OH a mezivrstevných OH vazeb nastávalo nejintenzivnější štěpení mezi 10 a 30 minutami mletí. Pouze vazba Al-O byla relativně rovnoměrně rozbíjena tangenciálním napětím v mlecím zařízení již od počátku mletí. S výjimkou mezivrstevných hydroxylů docházelo u všech vazeb k signifikantnímu snížení intenzity úbytku výšky jejich IR pásů po 30 min mletí. Nejsnáze se ze sledovaných vazeb štěpily vazby Mg-OH v oktaedrických vrstvách. Průběh štěpení Si-O vazeb mohl být mírně zkreslen přítomností fáze křemene, která je vůči tangenciálnímu napětí zcela odolná.



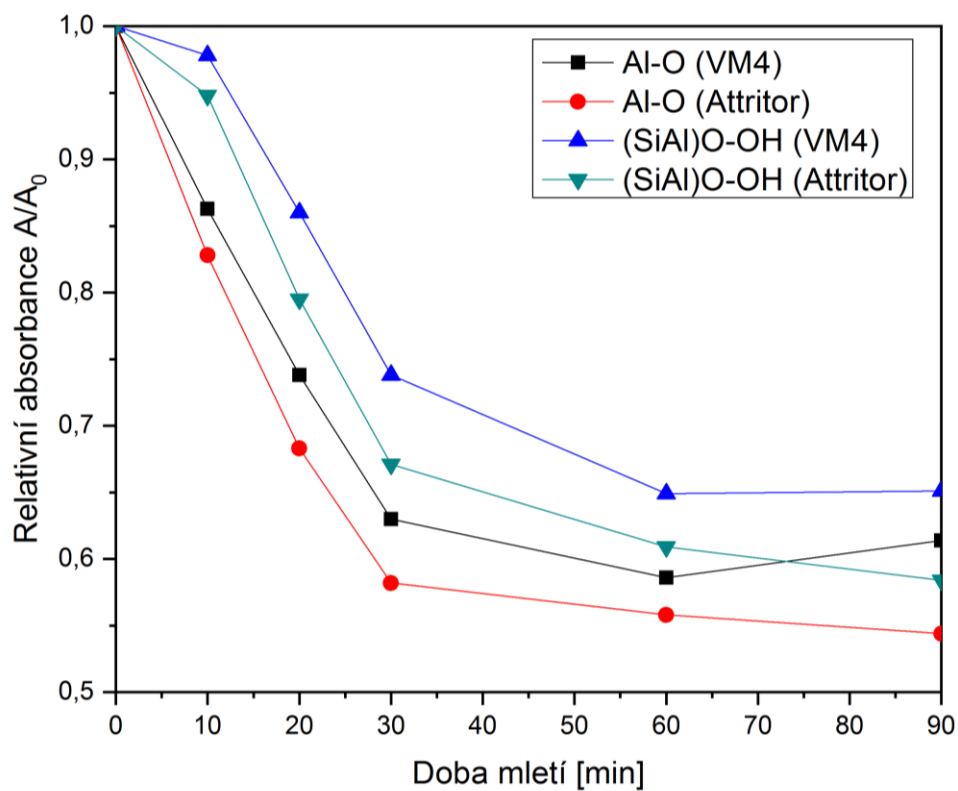
Obr. 39 Úbytek pásů Mg-OH infračerveného spektra mastkové suroviny H70 v průběhu mletí ve vibračním mlýně VM4 a v attritoru



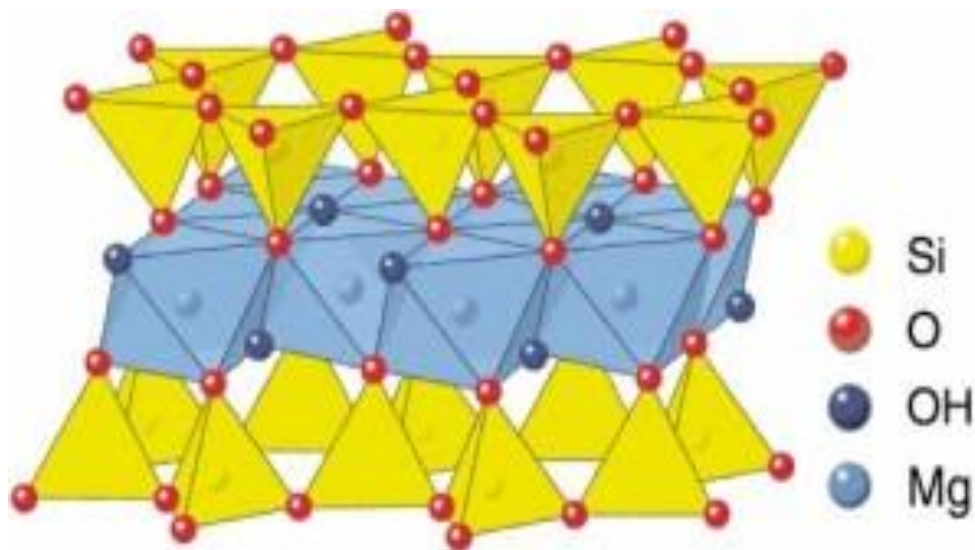
Obr. 40 Úbytek pásů Si-O infračerveného spektra mastkové suroviny H70 v průběhu mletí ve vibračním mlýně VM4 a v attritoru



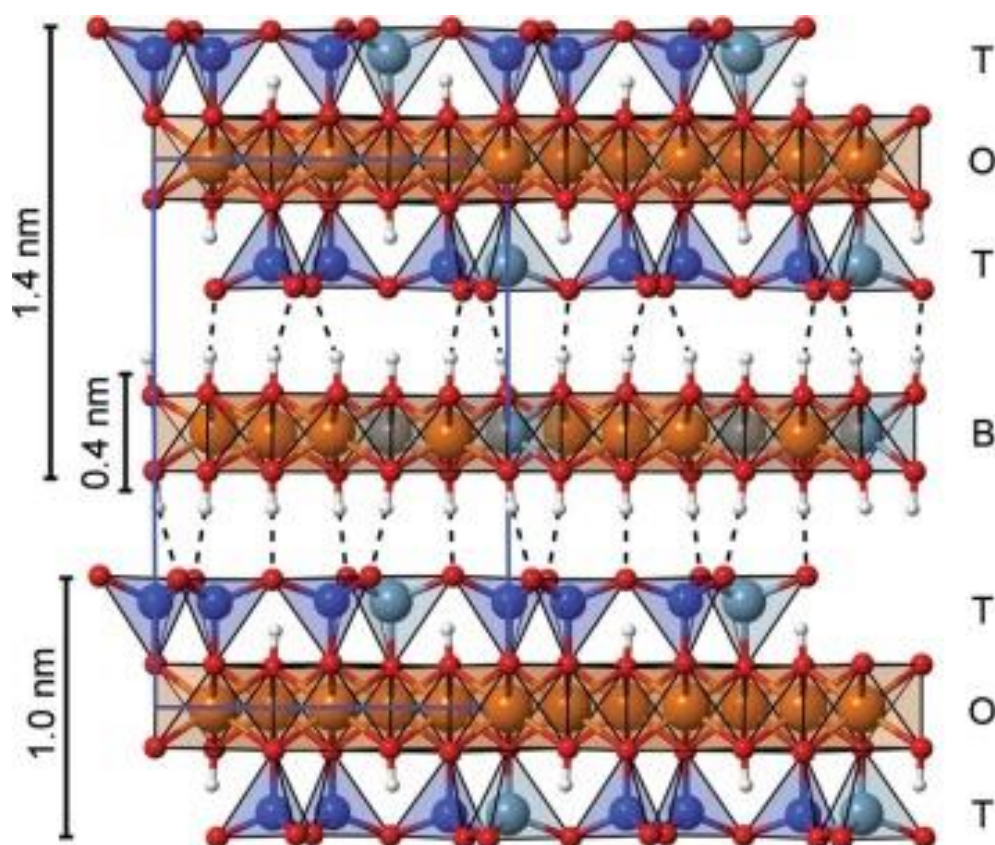
Obr. 41 Úbytek pásů OH infračerveného spektra mastkové suroviny H70 v průběhu mletí ve vibračním mlýně VM4 a v attritoru



Obr. 42 Úbytek pásů Al-O infračerveného spektra mastkové suroviny H70 v průběhu mletí ve vibračním mlýně VM4 a v attritoru

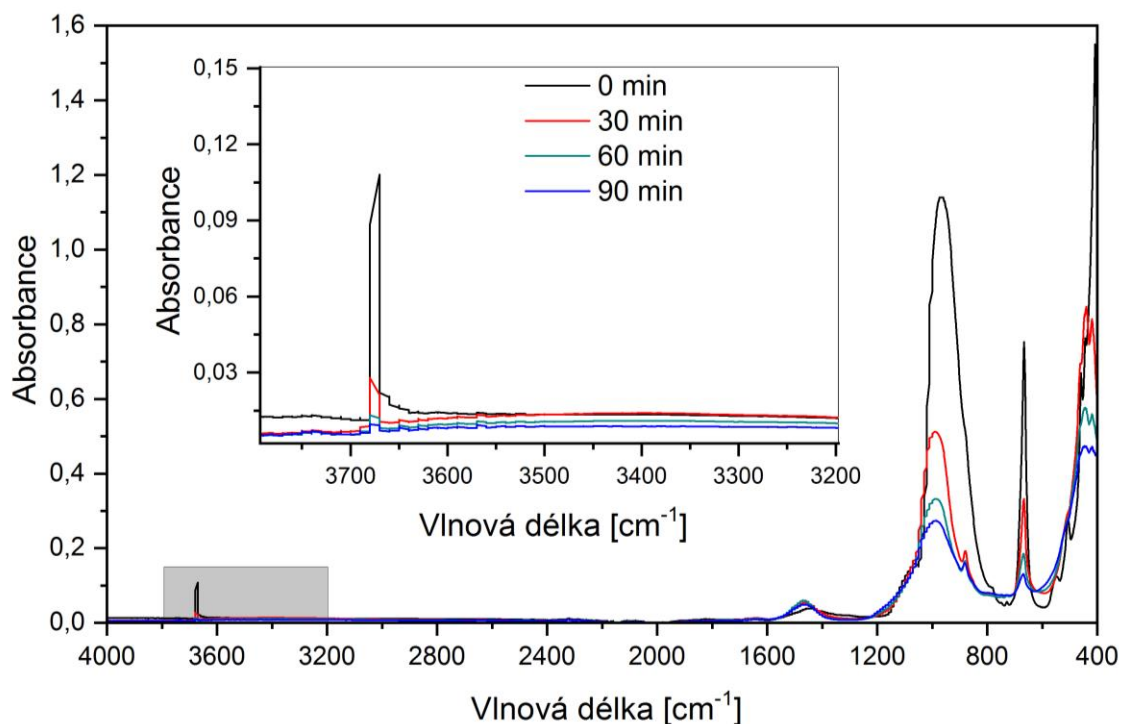


Obr. 43 Schéma struktury mestku [90]



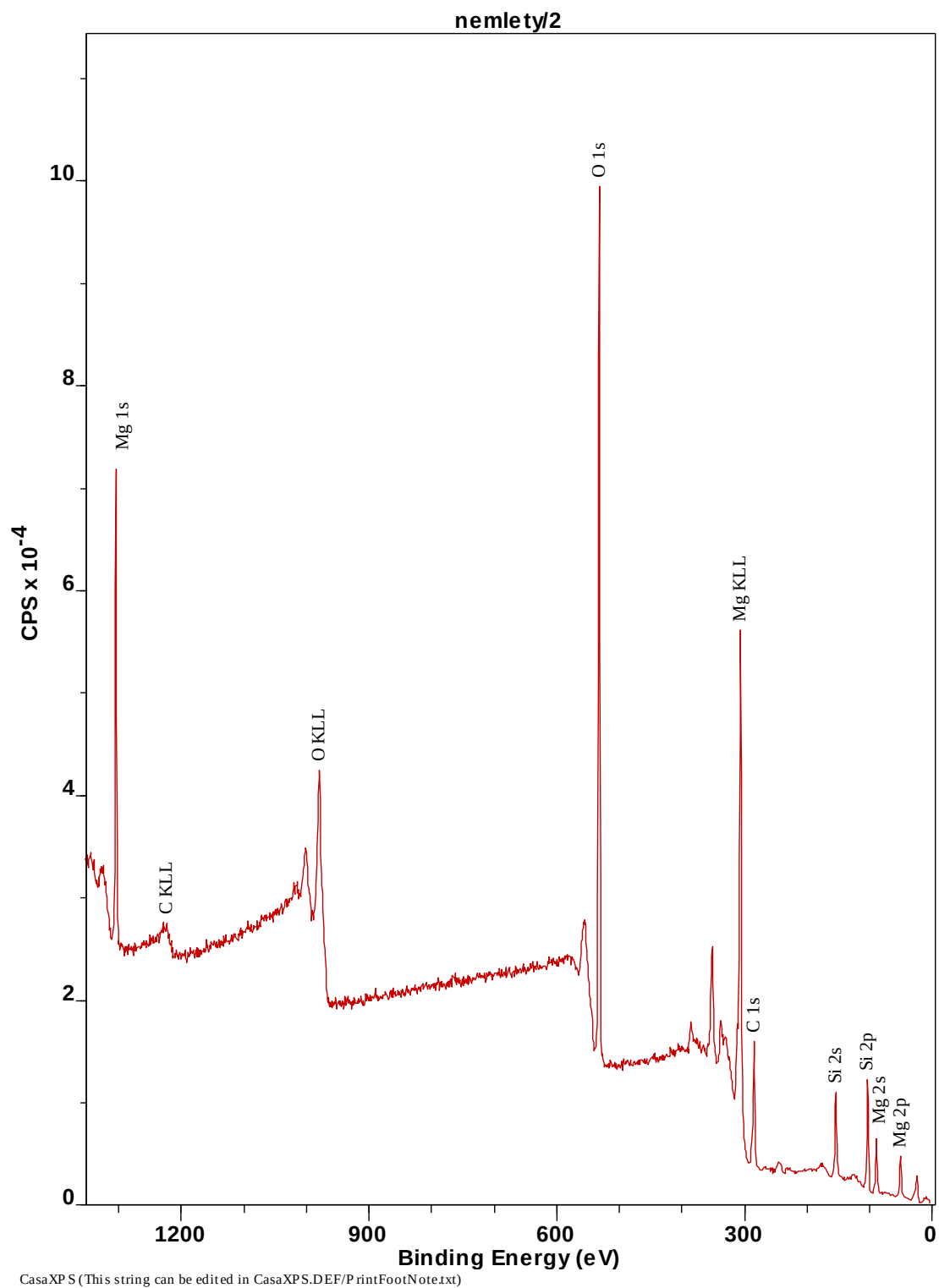
Obr. 44 Schéma struktury klinochloru. Modrofialová – křemík, azurová – hliník, oranžová – hořčík, červená – kyslík, bílá – vodík [91]

Z grafu na Obr. 45 lze pozorovat zánik vazeb v mastkové surovině KT1 během mechanochemické aktivace suroviny v attritoru. Obdobně jako v případě suroviny H70 jsou patrné úbytky valenčních (967 cm^{-1}) a deformačních pásů Si-O (409 cm^{-1}) a také valenčních (3674 cm^{-1}) a deformačních (667 cm^{-1}) pásů Mg-OH. Naopak dochází k mírnému zvyšování intenzity píku příslušejícímu uhličitánovým skupinám (1441 cm^{-1}), což může do jisté míry naznačovat karbonataci produktů mechanochemické aktivace. [1], [89]

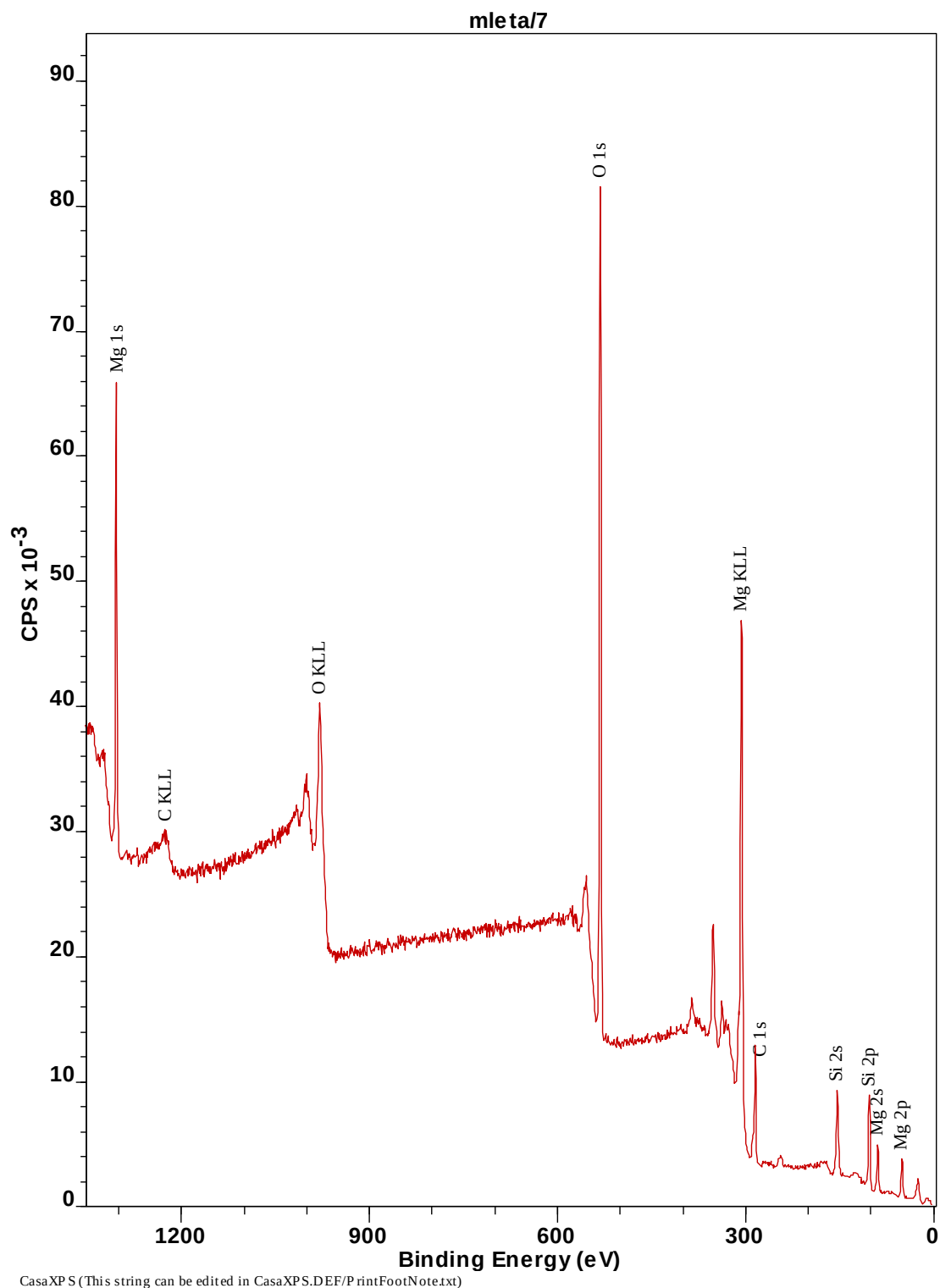


Obr. 45 Infračervená spektra původní a mechanochemicky aktivované maskové suroviny KT1 v attritoru

Z XPS spekter původní maskové suroviny (Obr. 46) a maskové suroviny aktivované po dobu 60 min (Obr. 47) lze vyčíst, že v průběhu mletí nedošlo ke změně chemických stavů prvků obsažených v surovině. Lze tedy konstatovat, že kyslík uvolněný při rozbití hydroxylové skupiny a následné migraci uvolněného protonu zůstává v mřížce v podobě oxidového aniontu (viz rovnice (3.6) a (3.7)) a nikoliv superoxidového, jak je naznačeno v kapitole 3.3.5.1.

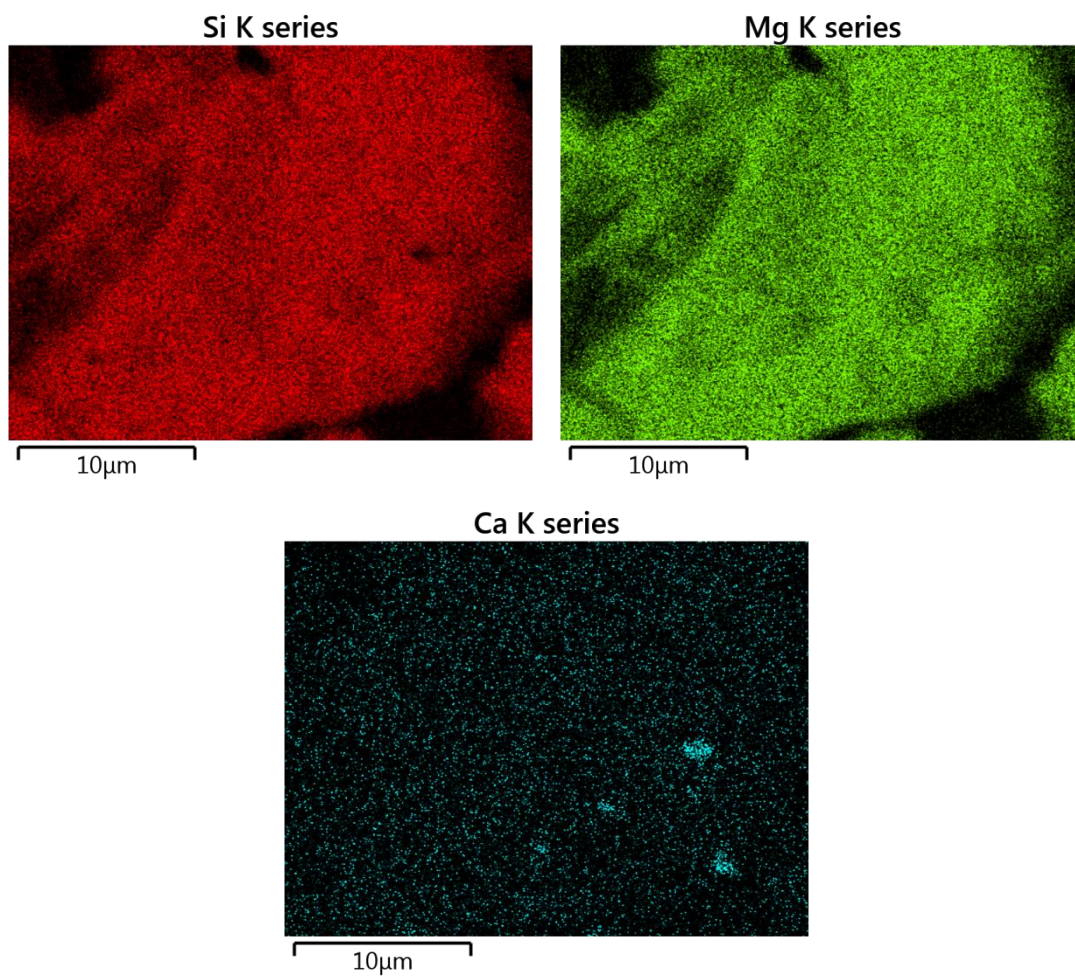


Obr. 46 XPS spektrum mastkové suroviny KT1

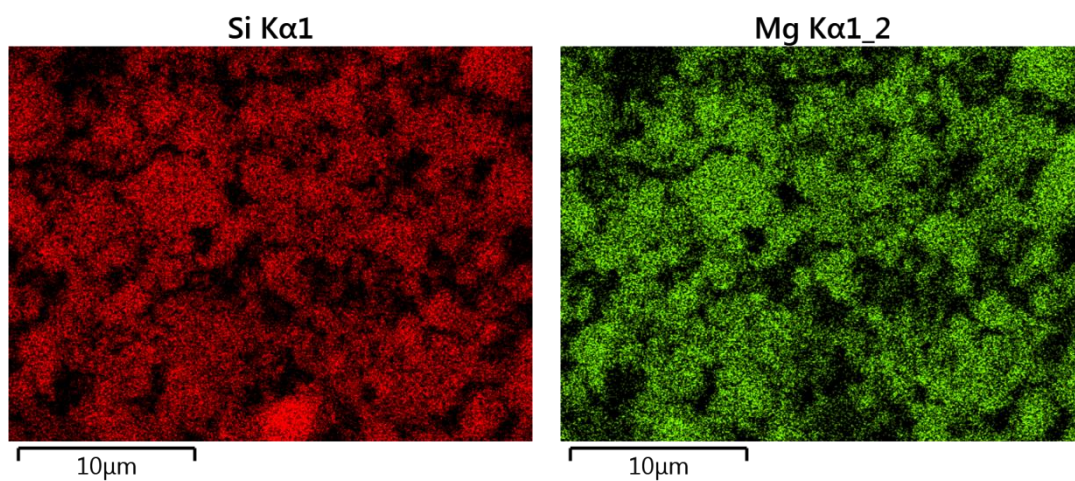


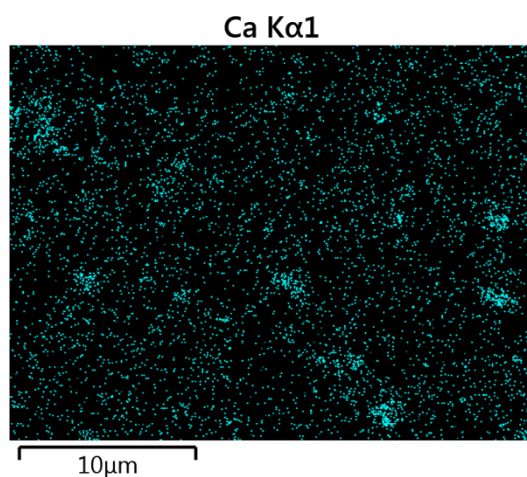
Obr. 47 XPS spektrum mastkové suroviny KT1 po 60 minutách mletí v attritoru

Snímky prvkových map na Obr. 48, Obr. 49, Obr. 50 a Obr. 51 zobrazují změnu rozložení Si, Mg a Ca ve struktuře mastkové suroviny KT1 v průběhu mletí v attritoru. Lze z nich usuzovat na postupnou dezintegraci jednotlivých prvků ve vzorku v důsledku ztráty uspořádanosti struktury v průběhu mletí.

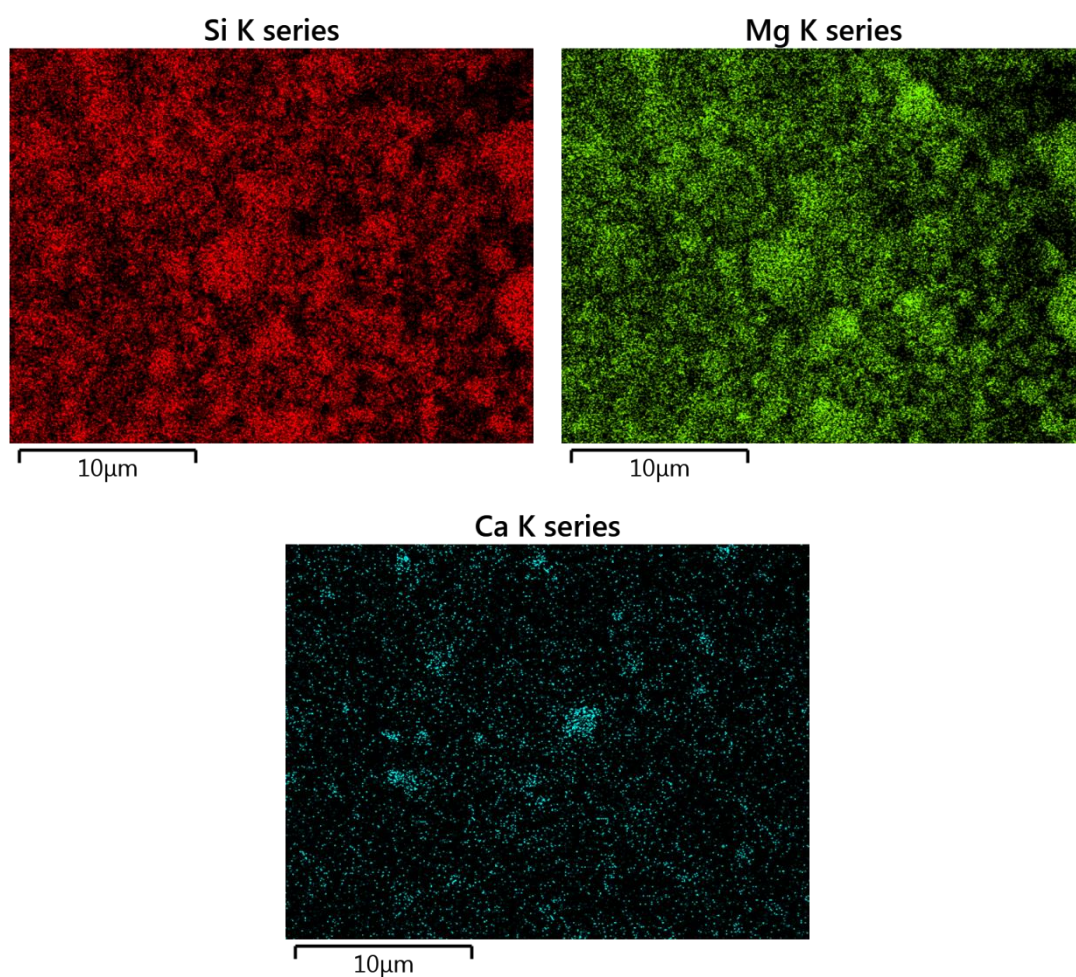


Obr. 48 Rozložení Si, Mg a Ca ve struktuře mastkové suroviny KT1

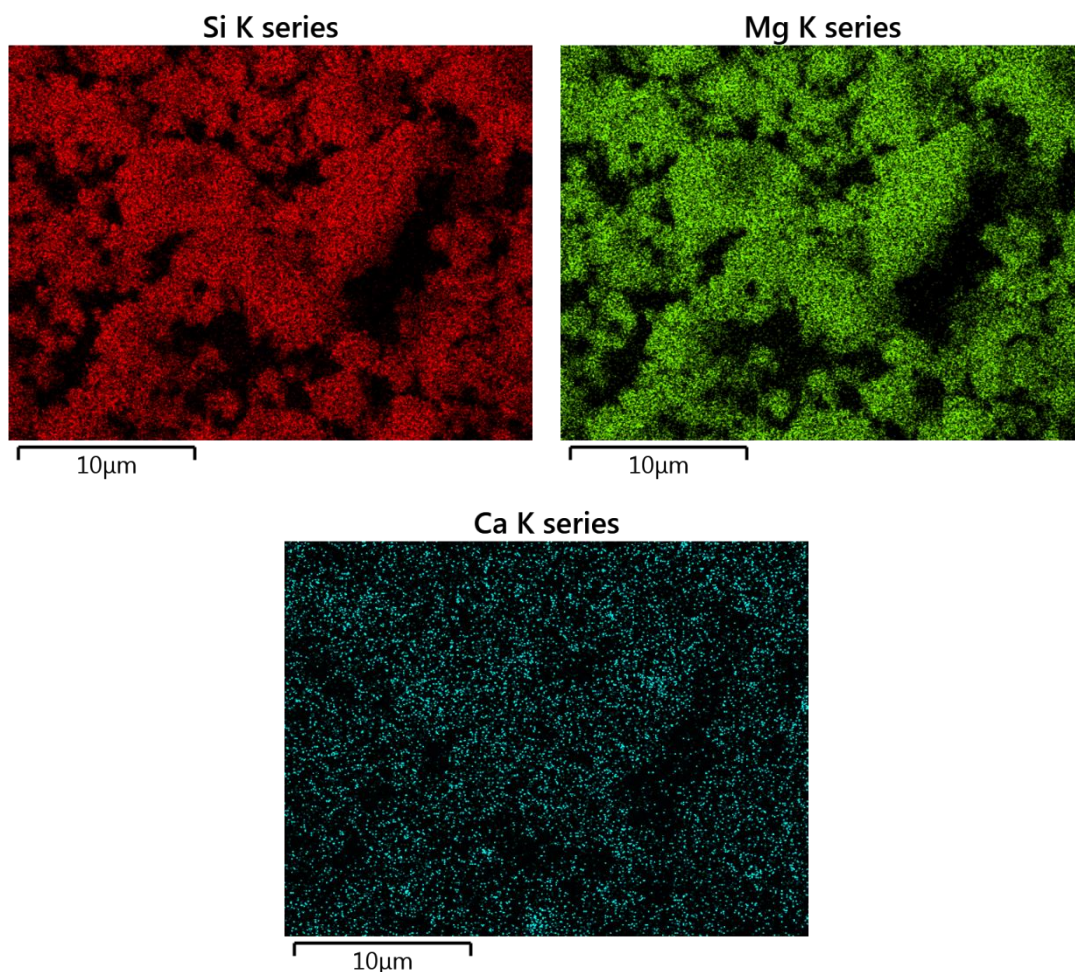




Obr. 49 Rozložení Si, Mg a Ca ve struktuře mastkové suroviny KT1 mechanochemicky aktivované po dobu 30 min



Obr. 50 Rozložení Si, Mg a Ca ve struktuře mastkové suroviny KT1 mechanochemicky aktivované po dobu 60 min



Obr. 51 Rozložení Si, Mg a Ca ve struktuře mastkové suroviny KT1 mechanochemicky aktivované po dobu 90 min

5.1.2 Vliv mletí na morfologii materiálu

Během mletí docházelo vedle rozbití krystalové struktury a vazeb v materiálu také ke zmenšení velikosti jeho částic a zvětšení jeho měrného povrchu. Z údajů v Tab. 9 a Tab. 10 vyplývá, že při mletí ve vibračním mlýně docházelo sice k intenzivnějšímu zdrobňování částic suroviny, ale zároveň také k jejich výraznější aglomeraci. U attritoru naopak velikost částic s narůstající dobou mletí stále klesala. Nárůst měrného povrchu byl intenzivnější při mletí ve vibračním mlýně. Pokles velikosti částic a změny měrného povrchu s dobou mletí u suroviny KT1 popisují Tab. 11 a Tab. 12. Z nich lze vyčíst, že původní surovina byla jemnější oproti surovině H70, nicméně v průběhu mletí došlo víceméně k vyrovnání rozdílů ve velikostech částic obou surovin. U suroviny KT1 docházelo k intenzivnějšímu nárůstu měrného povrchu, ale také k intenzivnější aglomeraci částic při prodlouženém mletí, čímž se rozdíly v měrném povrchu začaly opět vyrovnávat.

Tab. 9 Vliv doby mletí ve vibračním mlýně a v attritoru na velikost částic (d_{50}) mastkové suroviny H70

t [min]	VM4 [μm]	Attritor [μm]
0	15,89	15,89
10	3,95	6,61
20	5,03	4,19
30	5,40	3,64
60	7,78	3,23
90	3,28	1,47

Tab. 10 Vliv doby mletí ve vibračním mlýně a v attritoru na měrný povrch mastkové suroviny H70

t [min]	VM4 [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	Attritor [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]
0	3,521	3,521
10	28,045	27,893
20	43,606	43,419
30	48,494	42,574
60	36,977	17,952
90	20,208	9,342

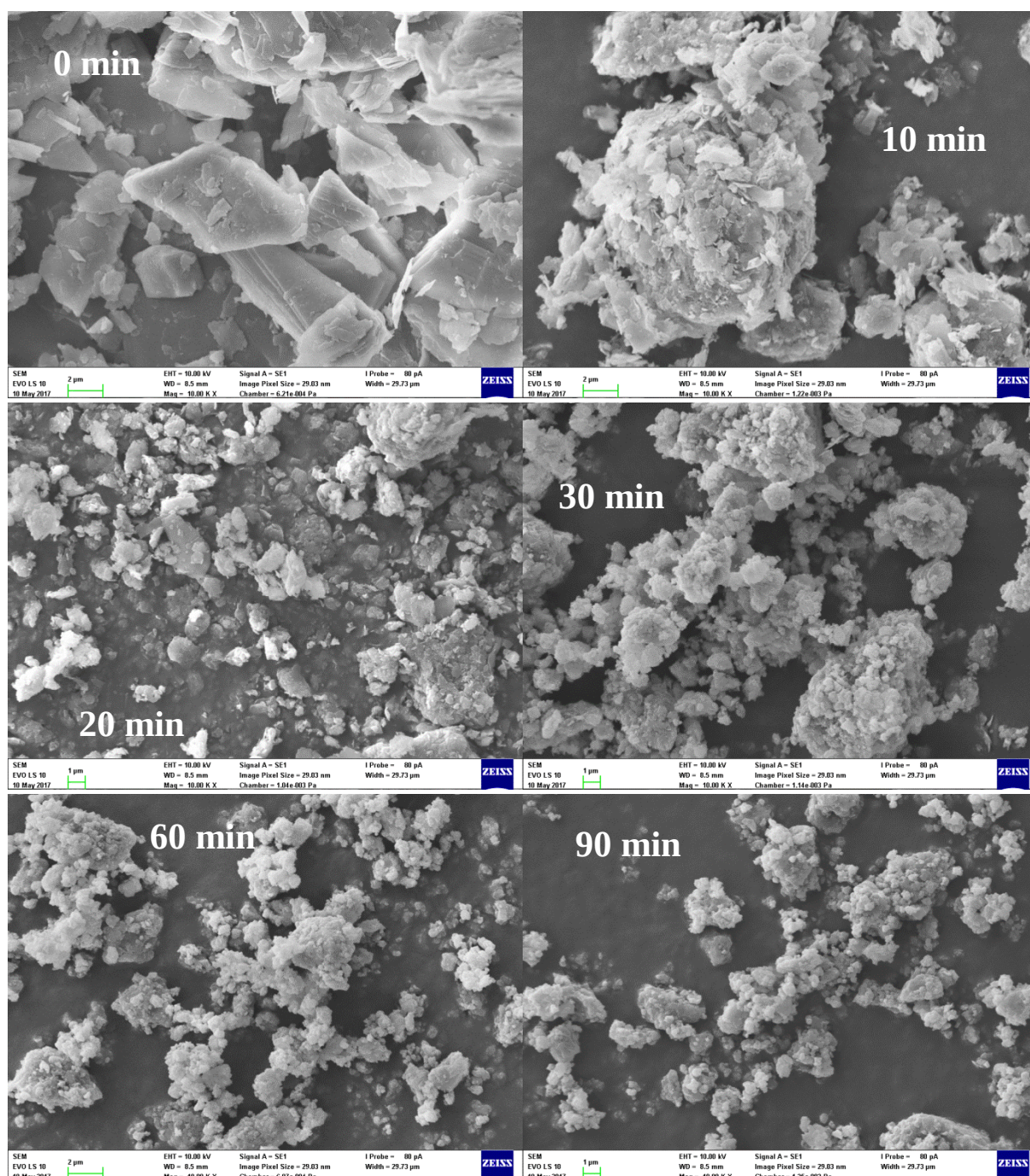
Tab. 11 Vliv doby mletí v attritoru na velikost částic (d_{50}) mastkové suroviny KT1

t [min]	d_{50} [μm]
0	9,68
30	3,54
60	2,07
90	1,73

Tab. 12 Vliv doby mletí v attritoru na měrný povrch mastkové suroviny KT1

t [min]	SS [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]
0	3,227
30	59,744
60	26,332
90	8,981

Snímky mikrostruktury původní suroviny a materiálu po mechanochemické úpravě v promíchávaném mlýně jsou zobrazeny na Obr. 52. V průběhu mletí docházelo k postupnému rozrušování původní lístkové struktury mastkové suroviny; v prvních 10 minutách byly listky rozemlety na menší částice, načež dalším mletím docházelo k postupné ztrátě uspořádanosti ve struktuře materiálu. Po 60 a 90 minutách mletí měly částice mechanochemicky upravené suroviny vzhled neuspořádaných aglomerátů.

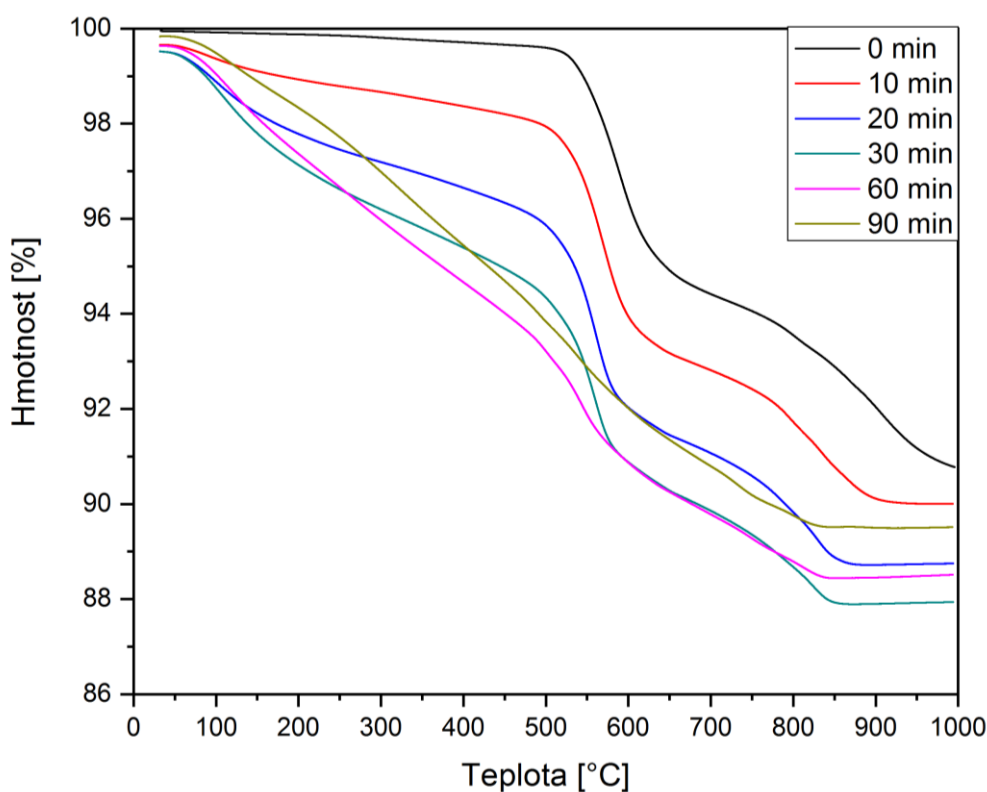


Obr. 52 Snímky vlivu mechanochemického zpracování v promíchávaném mlýně Netsch attritor na mikrostrukturu mastkové suroviny H70

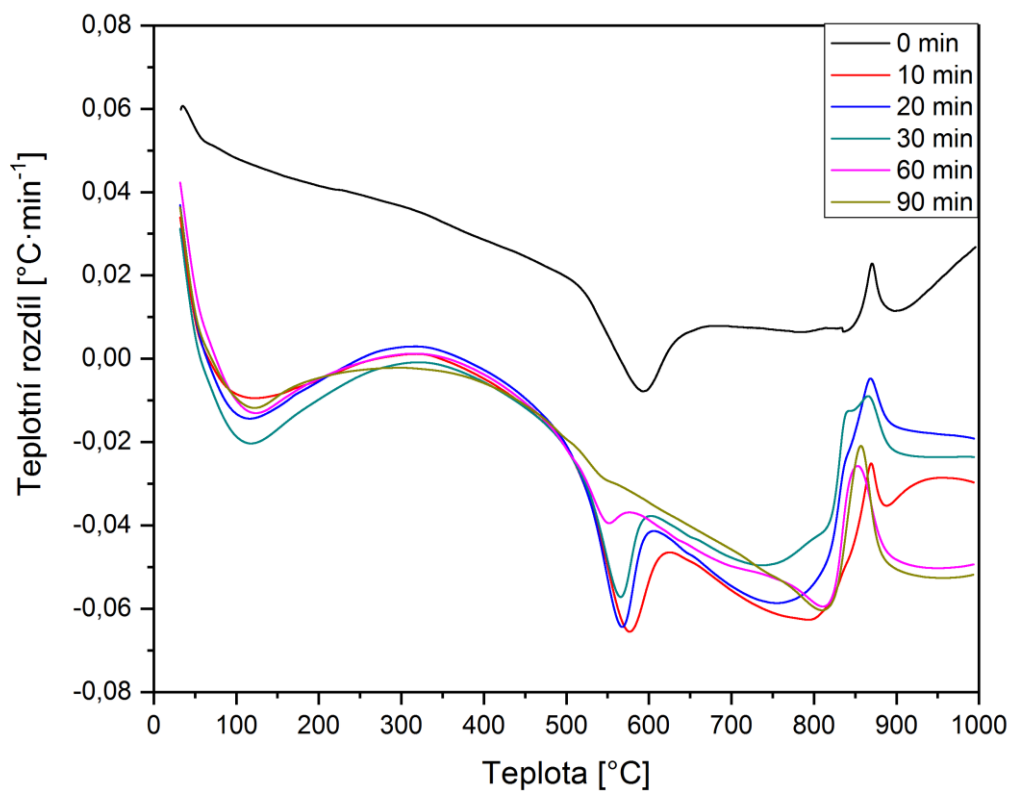
5.1.3 Výsledky termických metod

Jak je patrné z TG (Obr. 53), DTA (Obr. 54) i DTG křivky (Obr. 55), při mechanochemickém zpracování mastkové suroviny docházelo k dehydroxylaci suroviny za vzniku molekul vody, v souladu s případem mechanochemické aktivace kaolinitu, popsané v kapitole 3.3.5.1. Nový zlom na TG křivce spolu s novými píky na DTG a DTA křivkách v oblasti kolem 100 °C indikují přítomnost fyzikálně vázané vody, která se při dané teplotě z materiálu odpaří. Množství adsorbované vody roste až do 30 min mletí, poté naopak začíná klesat. Dá se předpokládat, že při mletí po dobu delší než 30 minut dochází k nárůstu teploty v mlecí komoře a současně k částečnému odpařování takto vzniklé vody. Postupný úbytek

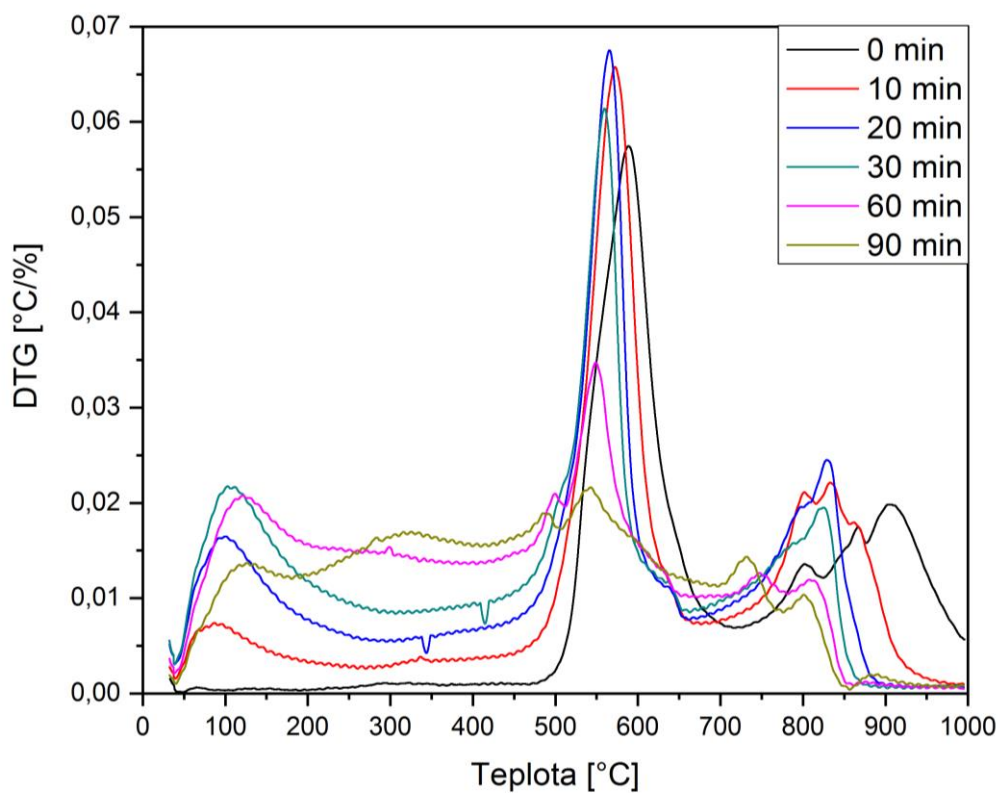
intenzity endotermního píku při 590 °C indikuje rozrušování oktaedrické sítě v mezivrstvi chloritové fáze v průběhu mletí, přičemž po 90 minutách je struktura této vrstvy prakticky kompletně rozbitá, jak ostatně dokazují již výše uvedené výsledky XRD analýzy. Zároveň dochází, obdobně jako u výše vzpomínaného kaolinitu [49], k posunu vrcholu píku směrem k nižším teplotám, patrně v souvislosti s popisovanou tvorbou fyzikálně vázané vody a jejím následným odpařením, ať už při nižší teplotě nebo při samotné mechanochemické aktivaci. Mechanochemické zpracování vedlo i k rozšíření endotermního píku při cca 840 °C, odpovídajícího dehydroxylaci maskové i klinochlorové fáze. Tento jev byl způsoben molekulami vody chemicky koordinovanými ve struktuře suroviny. Z TG a DTG křivek lze vyčíst, že se zvyšující se dobou mletí byl průběh odpařování vzniklé vody ze struktury materiálu stále pozvolnější. Zvyšující se podíl amorfní fáze a její transformace na krystalické vysokoteplotní produkty se na DTA křivce projeví zintenzivněním exotermního píku při asi 900 °C. Zároveň došlo i k posunu vrcholu píku k nižším teplotám.



Obr. 53 Vliv doby mechanochemického zpracování na TG křivky maskové suroviny H70

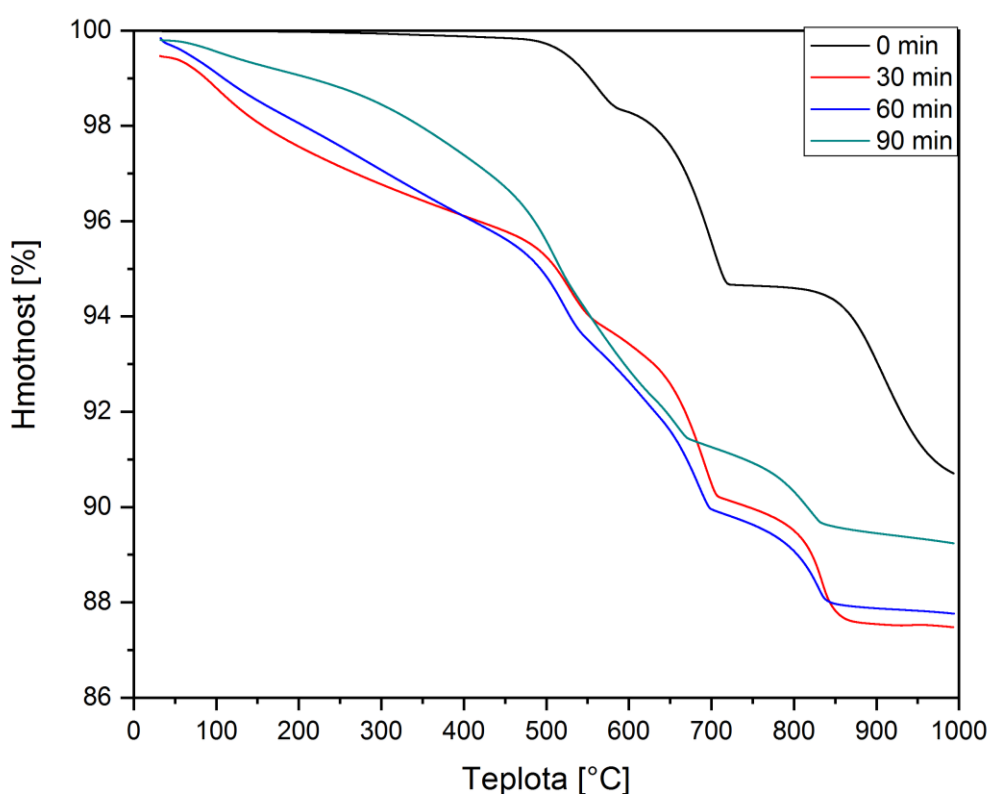


Obr. 54 Vliv doby mechanochemického zpracování na DTA křivky mastkové suroviny H70

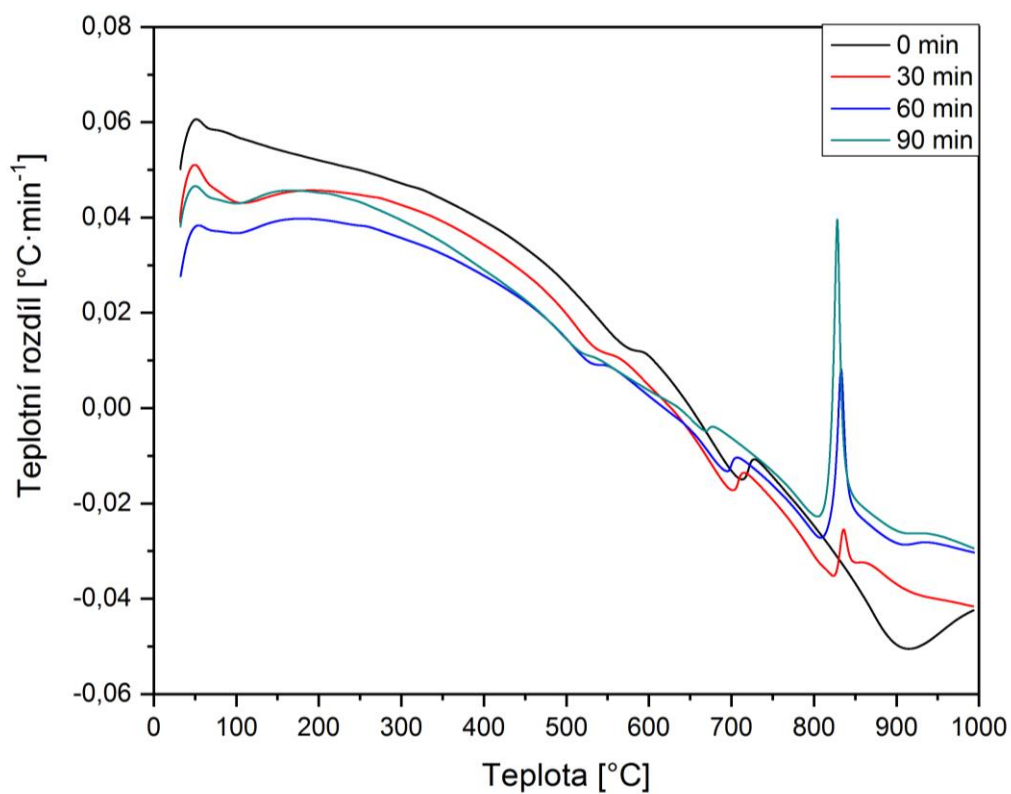


Obr. 55 Vliv doby mechanochemického zpracování na DTG křivky mastkové suroviny H70

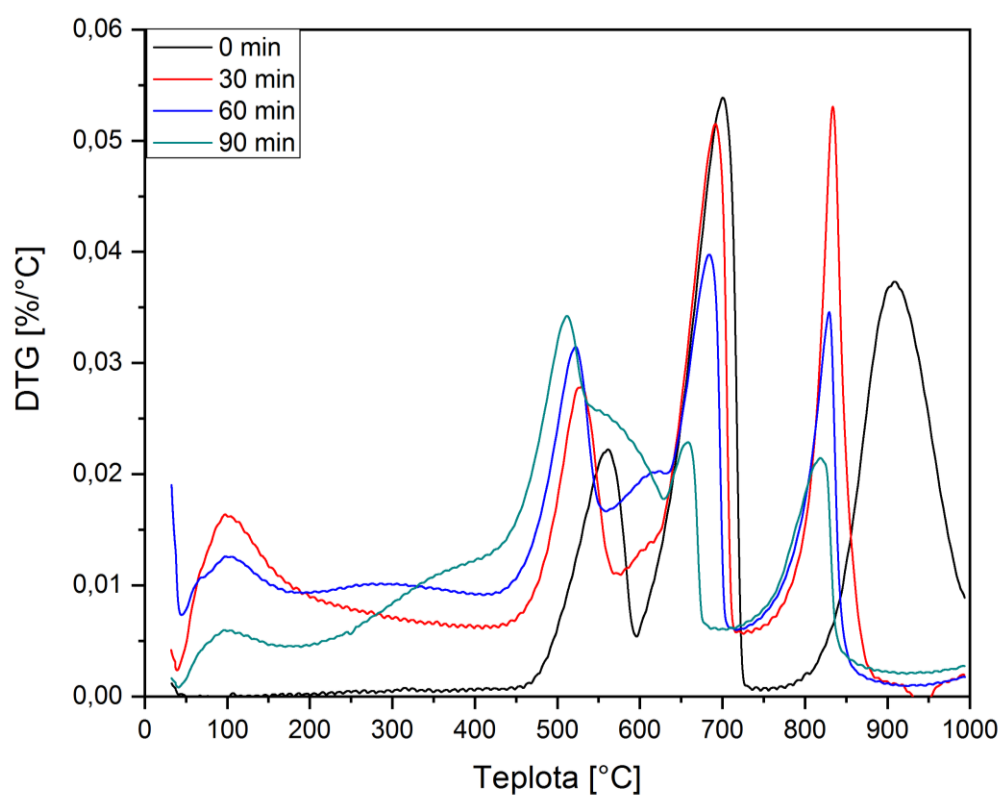
Vliv mechanochemické aktivace na termickou stabilitu mastkové suroviny KT1 je uveden na Obr. 56, Obr. 57 a Obr. 58. Obdobně jako u suroviny H70 dochází k uvolňování molekul vody, které byly ve struktuře materiálu vázány fyzikálními nebo chemickými silami, přičemž fyzikálně vázané molekuly se při mletí delším než 30 min rovněž částečně odpařovaly již v mlecí komoře. Intenzita efektu náležejícího termickému rozkladu magnezitu na DTG křivce (Obr. 58) se s dobou mletí zvyšuje, což by nasvědčovalo rychlejšímu procesu rozkladu menších částic, celý pík se posouvá k nižším teplotám, což lze vysvětlit rozkladem dolomitové fáze. Zvýšení povrchu v důsledku mletí vedlo k separaci efektů příslušejících uhličitánovým fázím, což posléze vedlo ke snížení teploty rozkladu dolomitové fáze. Podle klesající intenzity efektu náležejícího jejímu rozkladu na DTG křivce lze usuzovat, že část původně dolomitického MgCO_3 se u mechanochemicky zpracovaného materiálu rozkládá již při teplotách odpovídajících rozkladu magnezitu. Rovněž u tohoto efektu došlo k posunu vrcholu k nižším teplotám. Nepředpokládáme-li změny chemického složení magnezitu nebo dolomitu, pak mohlo dojít k posuvu rovnovážné teploty rozkladu a pravděpodobně také posuvu teploty, při níž proces běží nejrychleji, v důsledku změn složení okolní atmosféry, tedy obsahu CO_2 . Je třeba také respektovat nové efekty na DTA křivkách suroviny, na nichž se po mechanochemické úpravě nově objevují jak endotermní efekt odpovídající dehydroxylaci mastkové fáze, tak i exotermní efekt příslušející krystalizaci vysokoteplotních produktů, přičemž u DTA křivky původní suroviny se tyto dva efekty překrývaly s počátkem rozkladu dolomitického CaCO_3 .



Obr. 56 Vliv doby mechanochemického zpracování na TG křivky mastkové suroviny KT1



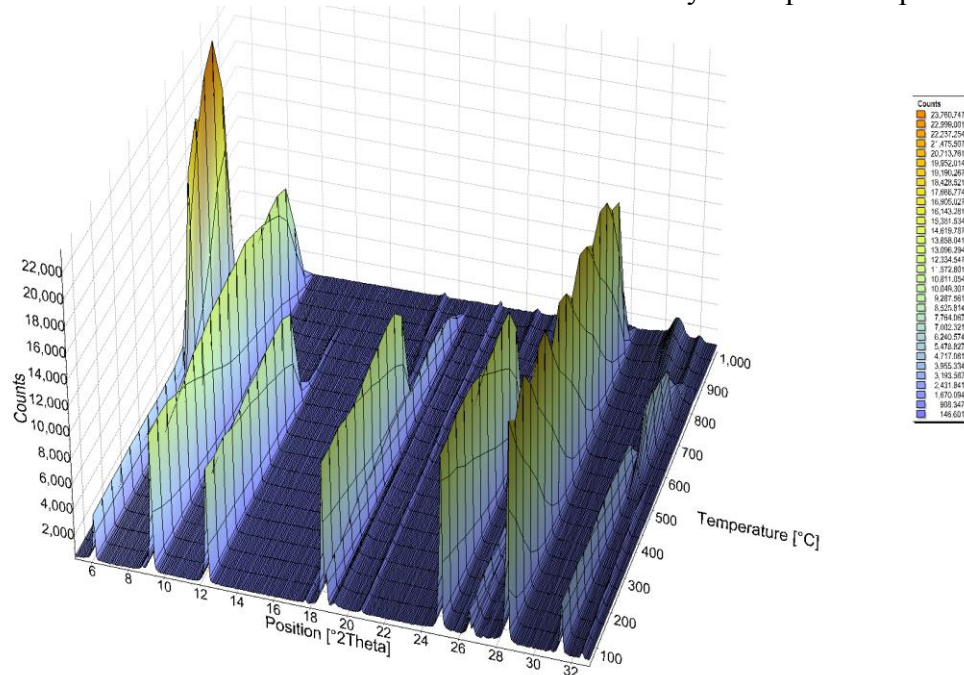
Obr. 57 Vliv doby mechanochemického zpracování na DTA křivky mastkové suroviny KT1



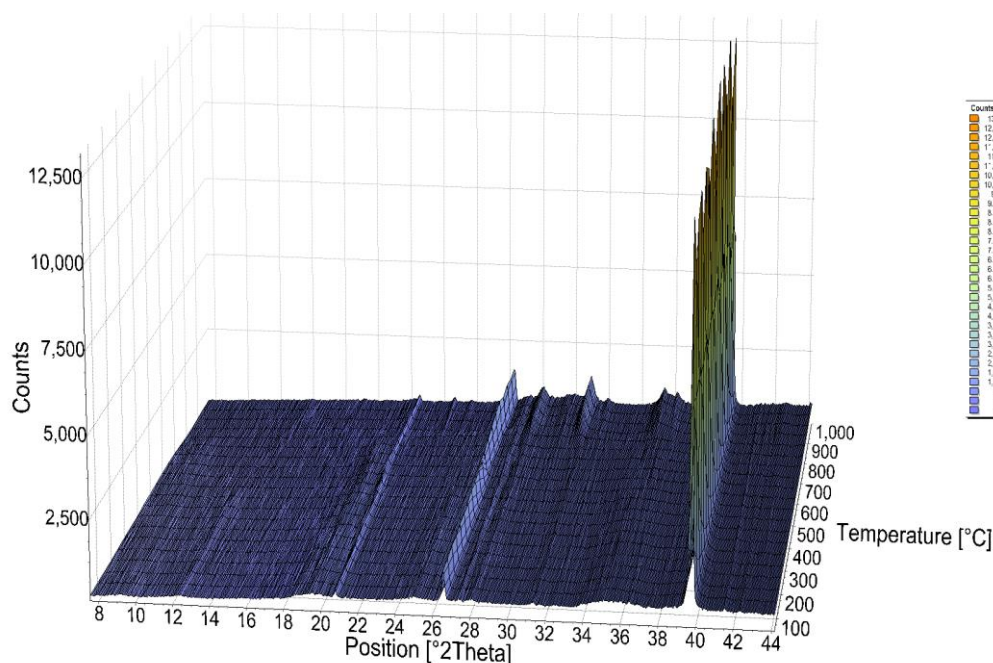
Obr. 58 Vliv doby mechanochemického zpracování na DTG křivky mastkové suroviny KT1

Porovnání vlivu mechanochemické aktivace na fázové změny v materiálu H70 při tepelném zpracování ilustruje Obr. 59. Dehydroxylace oktaedrické sítě v mezivrstvi klinochlorové fáze je na diagramu indikována prudkým poklesem intenzity píků 12,46°; 18,74°; 25,08° a 31,49° a souvisejícím nárůstem intenzity píku 6,23° příslušejícímu částečně dehydratované klinochlorové fázi. Z výstupu lze dále vyčíst, že kompletní dehydratace klinochlorové fáze nastává při nižších teplotách než dehydratace mastkové fáze.

Obdobné procesy lze pozorovat i na Obr. 60, zobrazujícím fázové změny při tepelném zpracování téhož materiálu po 60 minutách mechanochemické aktivace, s tím rozdílem, že pomletý materiál již byl téměř amorfní. Dle polohy píků v oblastech vyšších teplot lze usuzovat, že mechanochemická aktivace neměla vliv na charakter vysokoteplotních produktů.

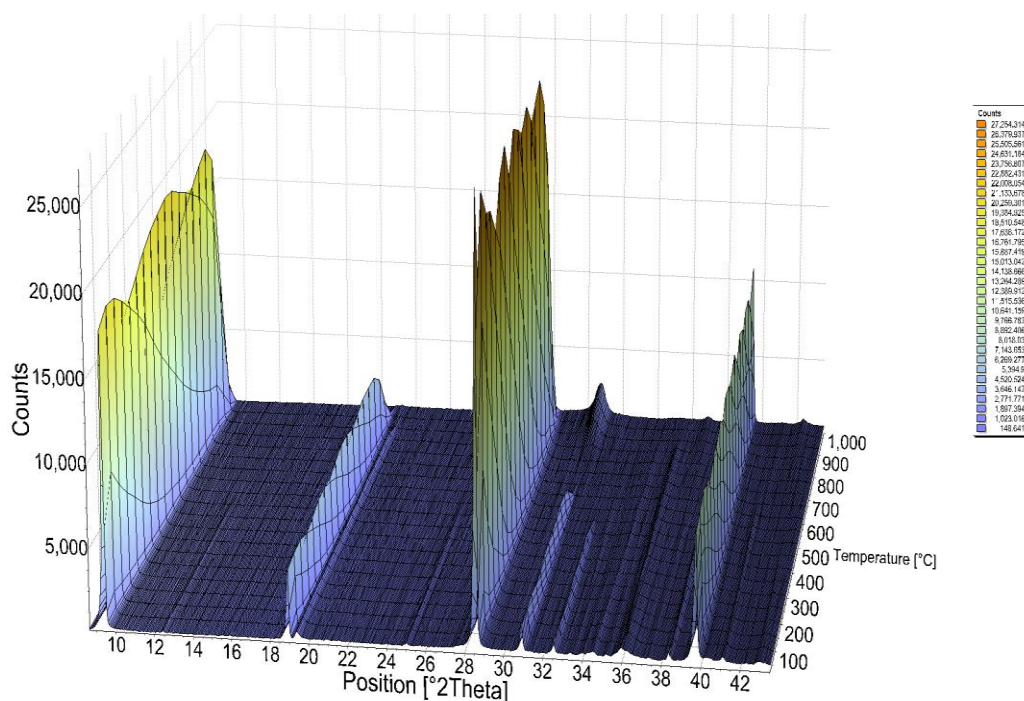


Obr. 59 Vliv teploty na fázové složení suroviny H70

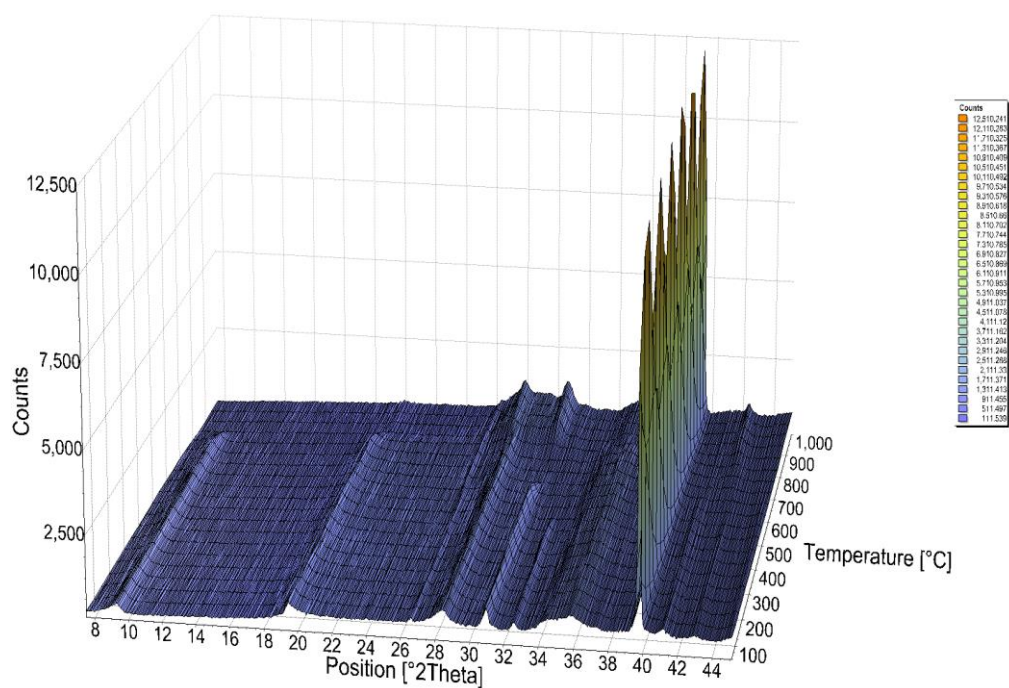


Obr. 60 Vliv teploty na fázové složení suroviny H70 po 60 min mechanochemické aktivace

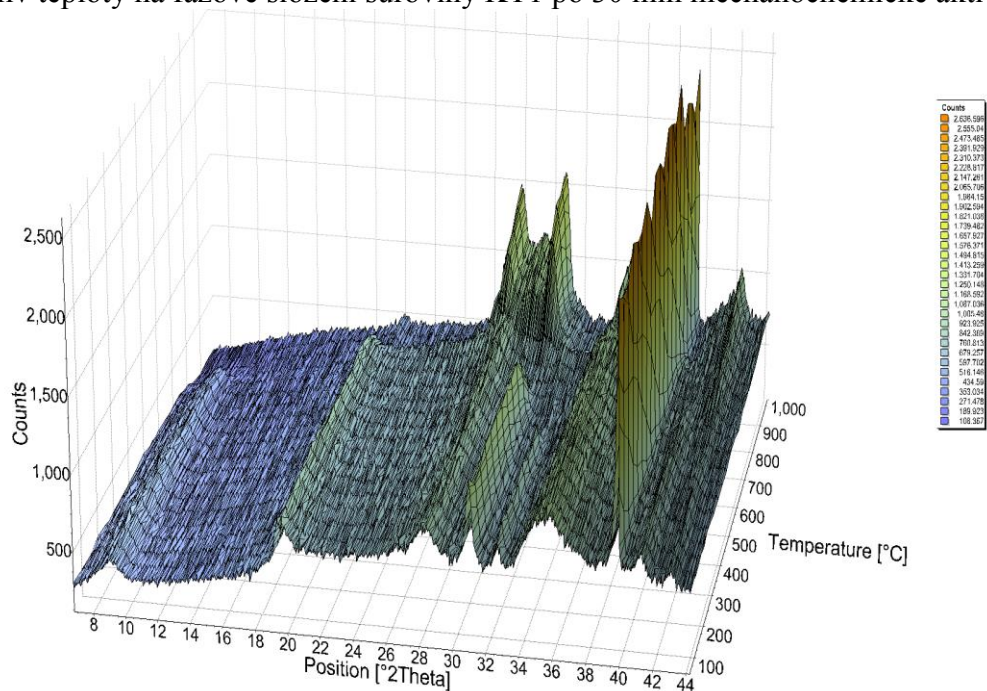
Při tepelném zpracování suroviny KT1 dochází, obdobně jako u předchozí suroviny, k rozpadu mastkové fáze (viz Obr. 61), stejně tak se rozkládají i fáze dolomitová a magnezitová. U vzorku mletého po dobu 30 min (Obr. 62) lze pozorovat tvorbu píků příslušejících enstatitu, dále pak píku volného vápna ($37,32^\circ$) a píku periklasu ($42,93^\circ$). Po 60 minutách mletí (Obr. 63) krystalizuje téměř amorfni materiál za tvorby enstatitu, periklasu a také monoklinického částečně modifikovaného enstatitu ($29,72^\circ$) se vzorcem $\text{Mg}_{0,916}\text{Ca}_{0,084}\text{OSiO}_3$, jenž pravděpodobně vznikl zabudováním CaO do struktury orthorombického enstatitu a náhradou MgO z této struktury v rozsahu 8,4 %. U vzorku mletého po dobu 90 min (Obr. 64) lze pozorovat snížení množství periklasu vzniklého tepelným zpracováním takto připravené suroviny a souběžně další nárůst množství vzniklého enstatitu.



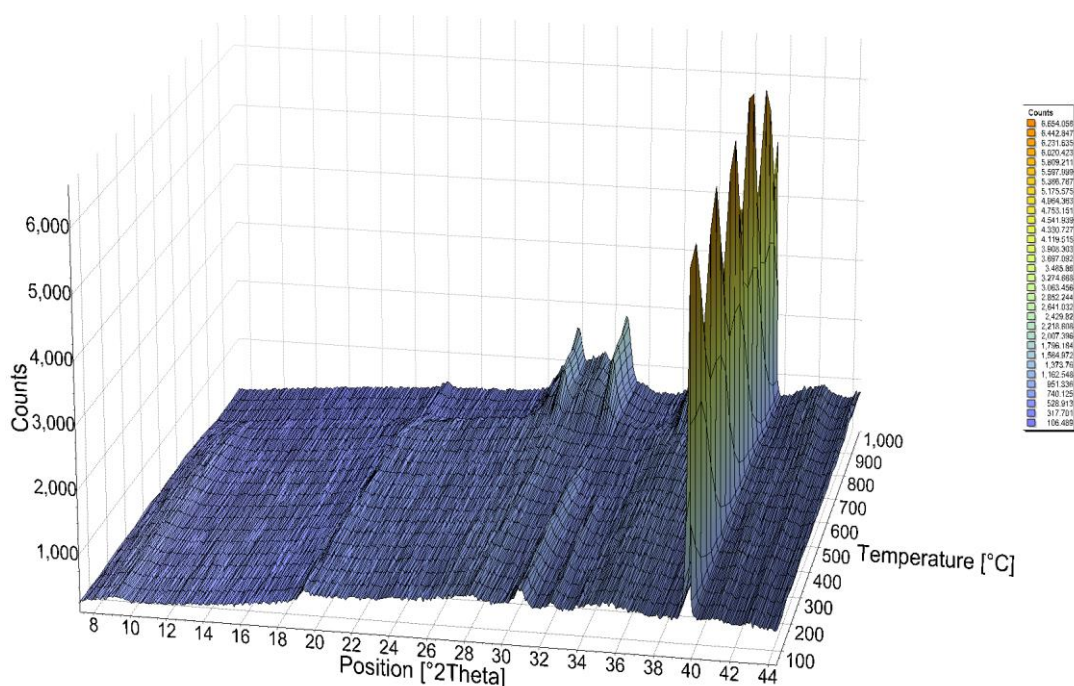
Obr. 61 Vliv teploty na fázové složení suroviny KT1



Obr. 62 Vliv teploty na fázové složení suroviny KT1 po 30 min mechanochemické aktivace



Obr. 63 Vliv teploty na fázové složení suroviny KT1 po 60 min mechanochemické aktivace



Obr. 64 Vliv teploty na fázové složení suroviny KT1 po 90 min mechanochemické aktivace

5.1.4 Orientační stanovení energie mletí

Z Tab. 13 lze vyčíst, že orientační hodnoty energie mletí se u obou použitých mlýnů i metod značně liší. Energie vynaložená za 60 min mletí je u vibračního mlýnu cca 10× vyšší nežli u attritoru, přičemž jak již bylo zmíněno výše, míra rozbití struktury výchozího materiálu je u obou mlýnů v daný časový úsek srovnatelná. Energie stanovená pomocí měření proudu při zátěži a napětí je zhruba 3× vyšší než v případě stanovení pomocí Bondovy rovnice. Metoda stanovení energie mletí pomocí Bondovy rovnice je ovšem navržena pro jemné mletí, v případě velmi jemného mletí, ultra jemného mletí nebo mletí doprovázeného mechanochemickými procesy již neposkytuje dostatečně přesné výsledky. Mnohem přesnější hodnoty tedy poskytuje výpočet energie mletí pomocí měření proudu při zátěži a napětí. Lze tedy konstatovat, že pro prakticky úplnou amorfizaci mastkové suroviny je potřeba energie v hodnotách řádově stovek Joulů na gram mletého materiálu.

Tab. 13 Orientační hodnoty energie na 1 g mletého materiálu vynaložené při mletí po dobu 60 min

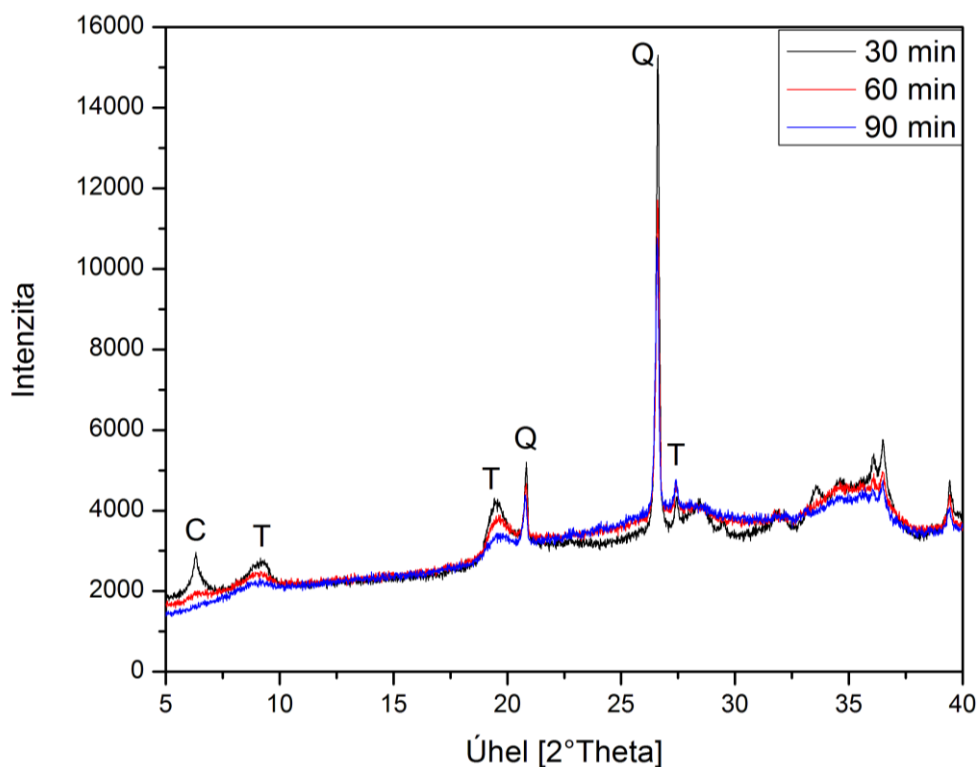
metoda	mlýn	energie mletí [J]
Bondova rovnice	VM4	1 883,67 – 2 152,77
Bondova rovnice	attritor	221,7 – 253,37
měření příkonu	attritor	632,06 – 711,07

5.2 Kalcinace mechanochemicky upravené suroviny

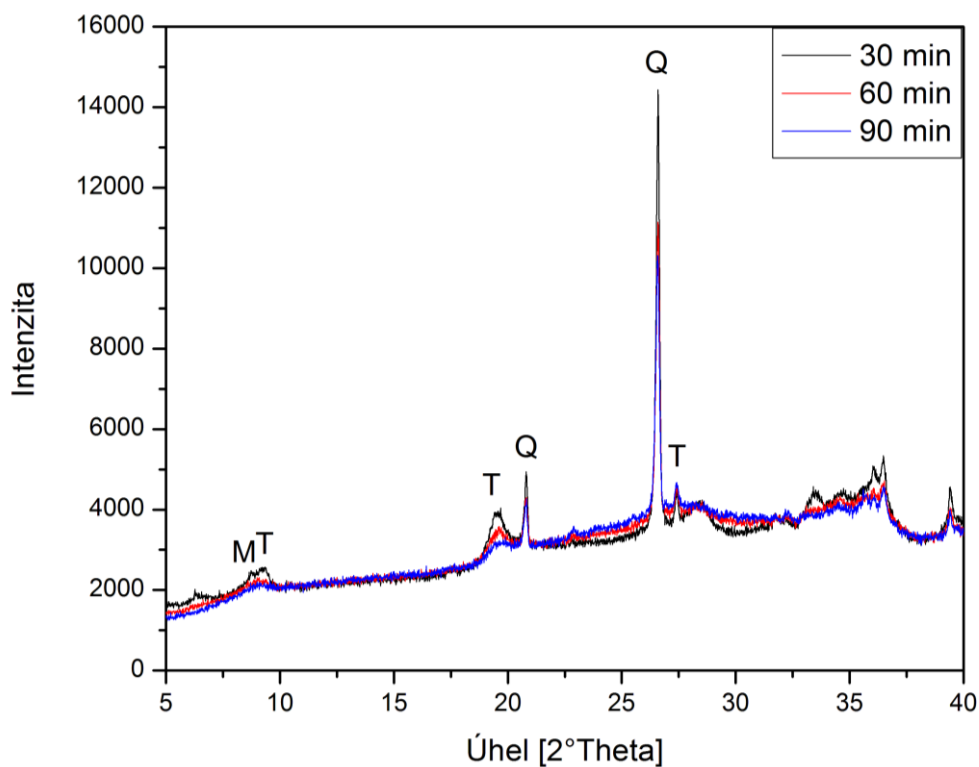
Kalcinace vzorků připravených mechanochemickou aktivací obou mastkových surovin po různou dobu měla další vliv na vlastnosti zkoumaných vzorků, a to z hlediska fázového složení, morfologie i chování při tepelném zpracování.

5.2.1 Vliv kalcinace na fázové složení suroviny

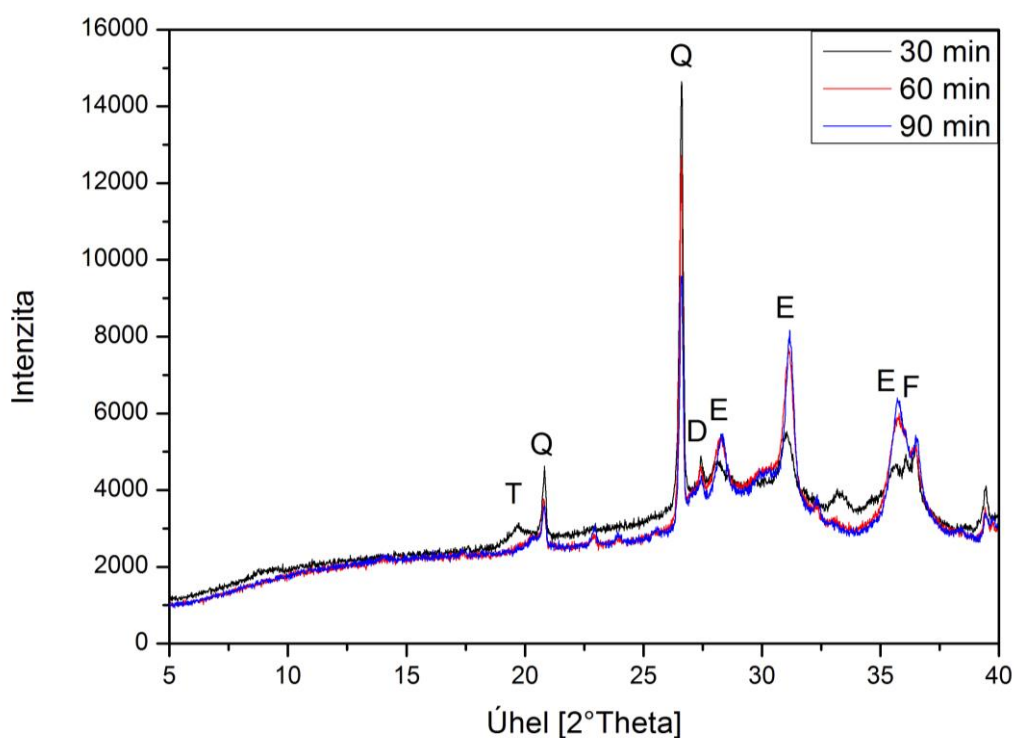
Fázové složení suroviny H70 po kalcinaci při 700 °C, 750 °C a 800 °C je zobrazeno na Obr. 65, Obr. 66 a Obr. 67. Z Obr. 65 lze pozorovat vymizení téměř všech klinochlorových píků, s výjimkou píku odpovídajícího částečně dehydratované fázi (v souladu s Obr. 60), přičemž u vzorků mletých po dobu 60 a 90 min při tepelném zpracování prakticky vymizí i tento pík. Při 750 °C vymizí pík při 6,23° u všech tří vzorků, tj. klinochlorová fáze byla kompletně dehydratována. Po kalcinaci na 800 °C sice zůstává u vzorku mletého po dobu 30 min částečně zachována mastková fáze, nicméně u všech vzorků již započala krystalizace vysokoteplotních fází – enstatitu, forsteritu a diopsidu (Obr. 67). Intezity píků příslušejících těmto fázím jsou vyšší u vzorků mletých po delší časové intervaly. Vzorek mletý po dobu 30 min měl největší velikost částic, a tudíž u něj došlo k nejméně intenzivní přeměně tepelným zpracováním.



Obr. 65 Fázové složení mechanochemicky upravené suroviny H70 po kalcinaci při 700 °C
(T – mastek, D – dolomit, Q – křemen. C - klinochlor)



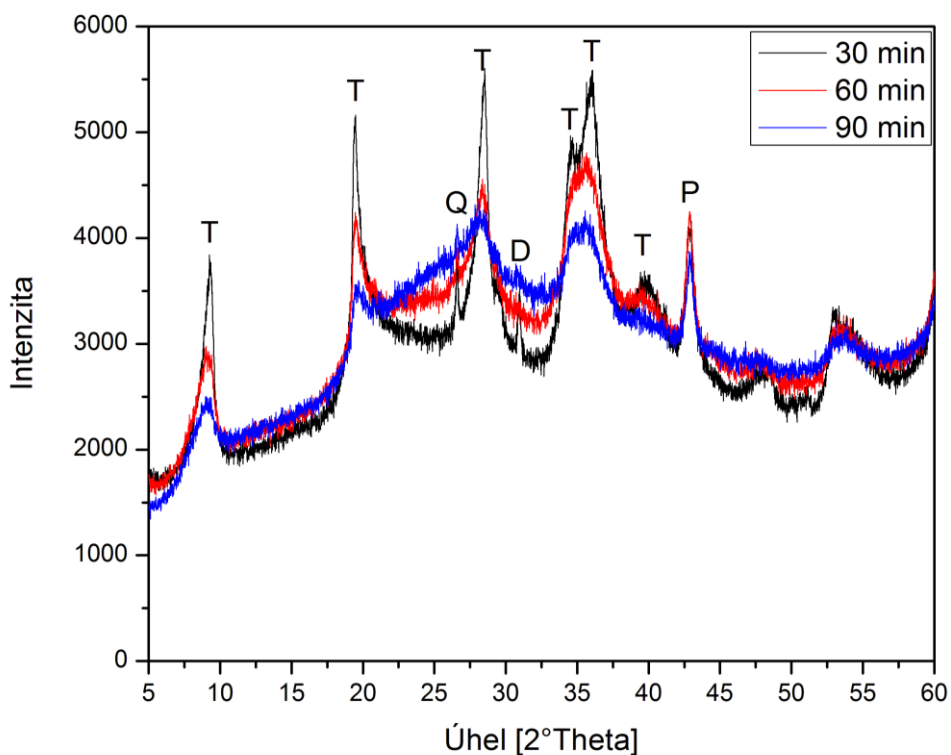
Obr. 66 Fázové složení mechanochemicky upravené suroviny H70 po kalcinaci při 750 °C
(T – mastek, M – muskovit, Q – křemen)



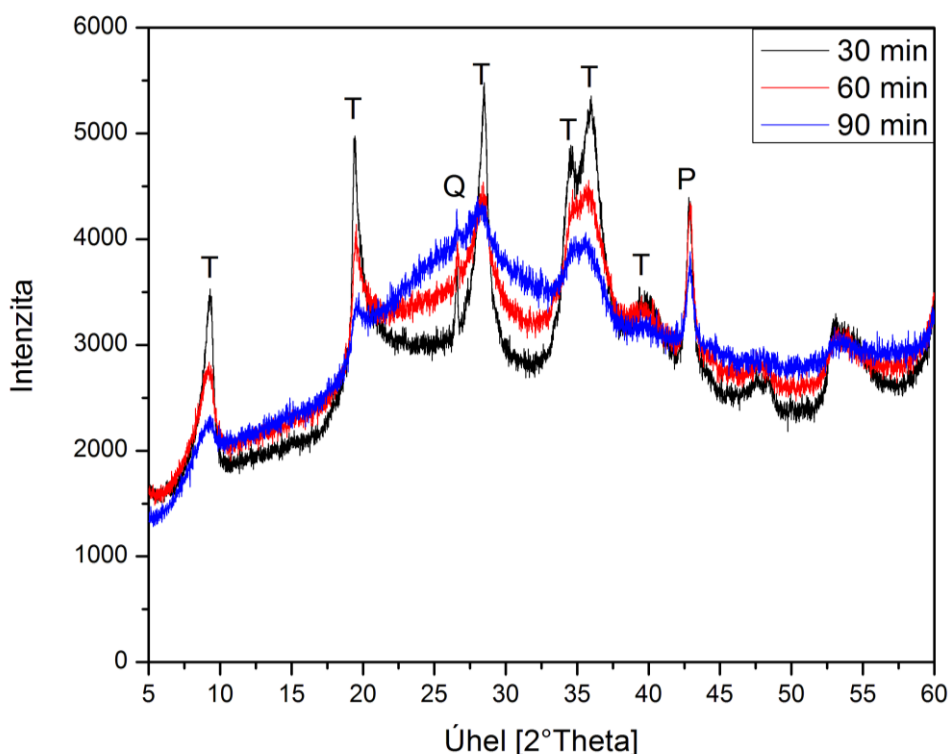
Obr. 67 Fázové složení mechanochemicky upravené suroviny H70 po kalcinaci při 800 °C
(E – enstatit, F – forsterit, D – diopsit)

Diagramy na Obr. 68, Obr. 69 a Obr. 70 poskytují obraz o poklesu maximální intenzity píků příslušejících jednotlivým fázím maskové suroviny KT1 a o zvětšení jejich rozptýlu. Je zřejmé,

že zahříváním směsi dochází při kalcinaci na 700 °C k rozkladu jedné z minoritních fází – magnezitu na periklas (MgO). Množství vzniklého periklasu bylo u vzorku mletého po dobu 90 min poněkud nižší než u zbylých dvou vzorků. Díky snížení intenzity píků mastku při mechanochemické aktivaci je na difraktogramu patrnější pík křemene. Další nárůst teploty ukazuje, že při 750 °C dochází k vymizení píku dolomitu, s tím souvisejícím mírnému zvýšení intenzity píku periklasu, a také k mírnému snížení intenzit píků zbylého mastku.

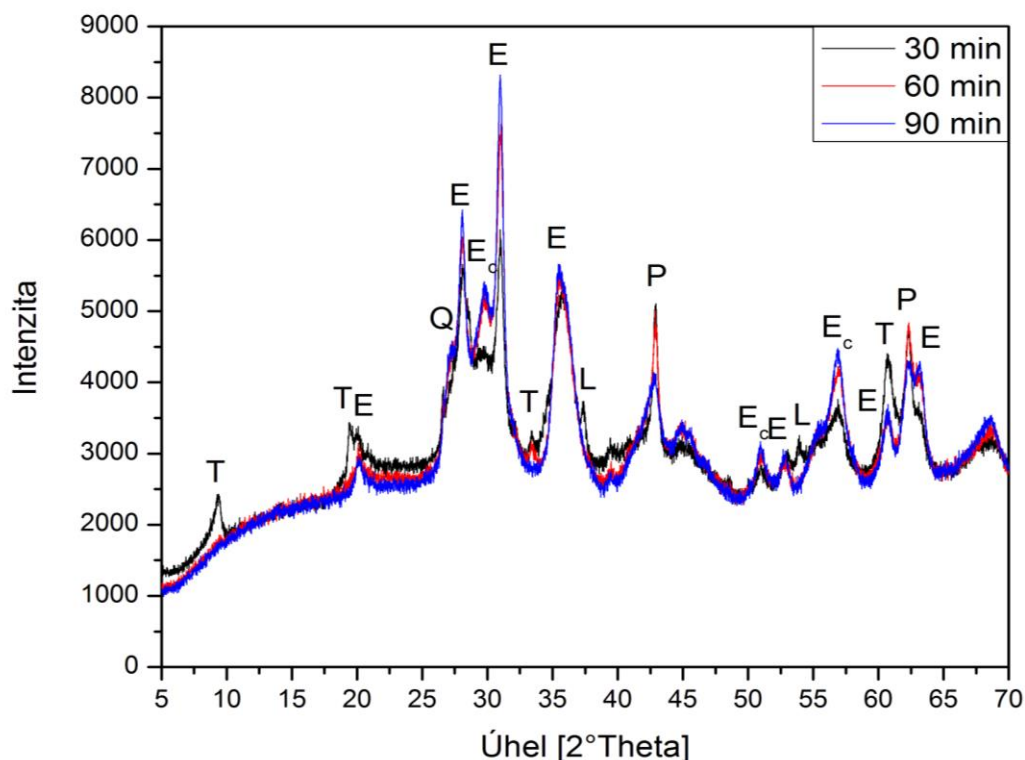


Obr. 68 Fázové složení mechanochemicky upravené suroviny KT1 po kalcinaci při 700 °C (T – mastek, Q – křemen, D – dolomit, P – periklas)



Obr. 69 Fázové složení mechanochemicky upravené suroviny KT1 po kalcinaci při 750 °C
(T – mestek, Q – křemen, P – periklas)

Na difraktogramu produktu kalcinace při 800 °C (Obr. 70) lze pozorovat tvorbu vysokoteplotních produktů, tvořených převážně enstatitem. Získaný výstup dokumentuje, že při teplotách nad 800 °C mizí prakticky všechen mestek a dominuje enstatit. Současně se ztrácí amorfni charakter produktu a vznikají uspořádanější struktury. Opět došlo k zintenzivnění tvorby periklasu. Poměrně významný rozdíl lze nalézt v difraktogramech vzorku mletého po dobu 30 min a vzorků mletých po dobu 60 a 90 min. U prvního jmenovaného vzorku lze pozorovat pík volného vápna, vzniklého kalcinací dolomitu, zatímco u zbylých dvou lze namísto tohoto píku pozorovat pík v pozici 29,77°. Tento pík přísluší vápníkem modifikovanému enstatitu ($\text{Mg}_{0,916}\text{Ca}_{0,084}\text{SiO}_3$), což by indikovalo zabudování uvolněného volného vápna do struktury vzniklého enstatitu v podobě částečné náhrady fáze MgO fází CaO v rozsahu 8,4 %.



Obr. 70 Fázové složení mechanochemicky upravené suroviny KT1 po kalcinaci při 800 °C (T – masek, E – enstatit, Q – křemen, Ec – modifikovaný enstatit, L – volné vápno, P – periklas)

5.2.2 Vliv kalcinace na morfologii suroviny

Z hodnot velikostí částic z Tab. 14 a Tab. 15 lze vyčíst, že se při zvyšování teploty kalcinace nad 700 °C docházelo ke zvyšování velikosti částic, což lze přisoudit postupnému přetváření mechanochemicky upravené maskové suroviny na stabilní vysokoteplotní produkty. Při zvolených teplotách probíhal tento proces výrazně intenzivněji u suroviny H70 než u suroviny KT1, což souhlasí s porovnáním DTG křivek obou surovin ve zkoumané teplotní oblasti (700-800 °C). S rostoucí teplotou kalcinace rovněž klesal i měrný povrch (Tab. 16) suroviny H70, přičemž nejintenzivnější rozdíl nastal jak mezi nekalcinovaným vzorkem a vzorkem kalcinovaným při nejnižší zkoumané teplotě (700 °C), tak i mezi vzorky kalcinovanými při 750 °C a 800 °C, což opět koresponduje s krystalizací vysokoteplotních produktů (Obr. 67).

Tab. 14 Velikost částic (d_{50}) u vzorků mechanochemicky aktivované maskové suroviny H70 po kalcinaci při 700 °C, 750 °C a 800 °C

	700 °C			750 °C			800 °C		
t [min]	30	60	90	30	60	90	30	60	90
d_{50} [μm]	3,77	3,00	1,36	4,21	3,02	1,64	12,63	12,73	20,11

Tab. 15 Velikost částic (d_{50}) u vzorků mechanochemicky aktivované mastkové suroviny KT1 po kalcinaci při 700 °C, 750 °C a 800 °C

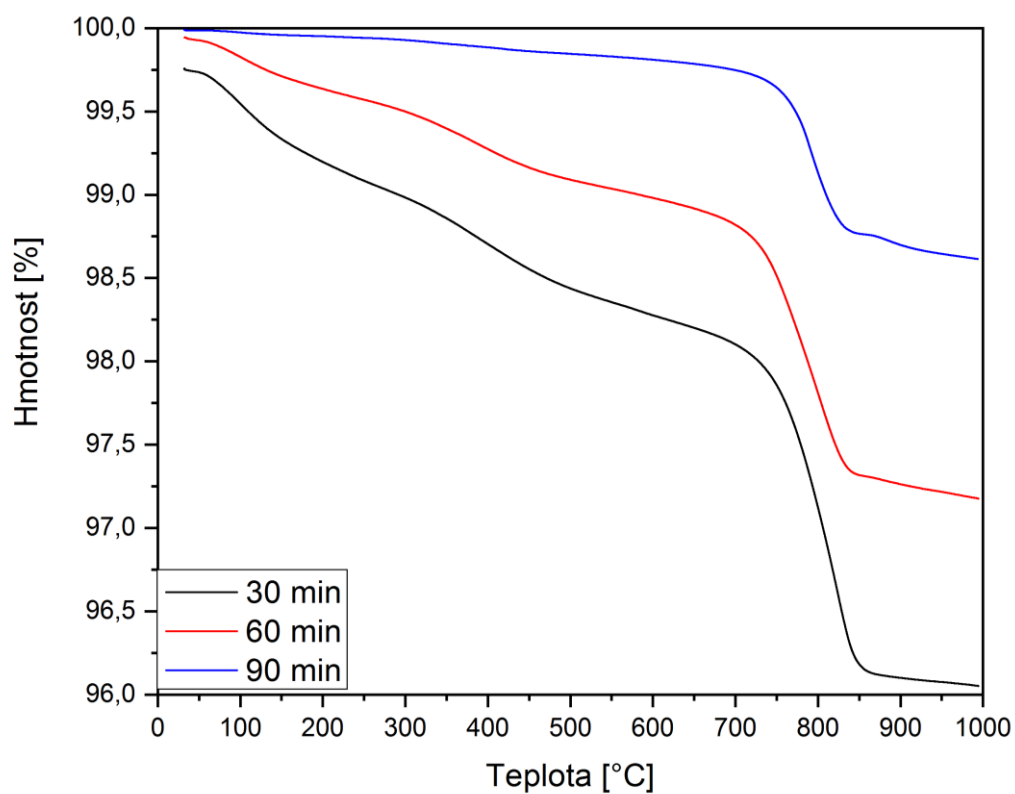
	700 °C			750 °C			800 °C		
t [min]	30	60	90	30	60	90	30	60	90
d_{50} [μm]	4,00	3,60	3,00	4,27	3,82	1,94	4,88	3,90	3,15

Tab. 16 Měrný povrch u vzorků mechanochemicky aktivované mastkové suroviny H70 a KT1 po kalcinaci při 700 °C, 750 °C a 800 °C

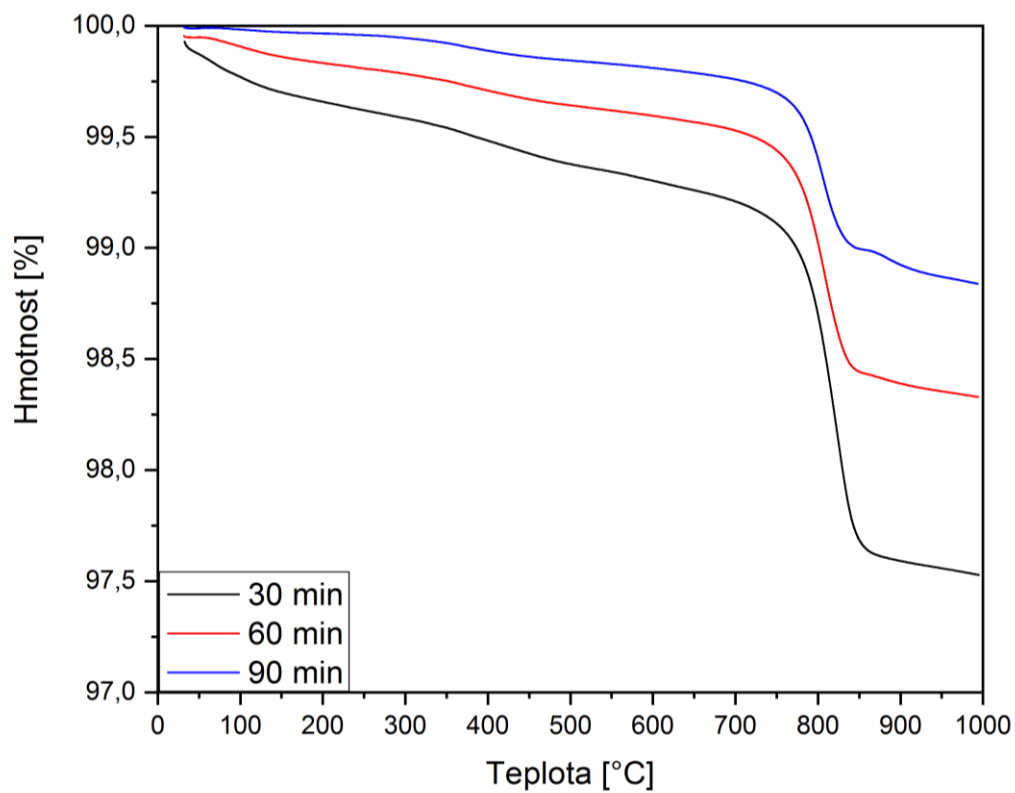
Teplota kalcinace [°C]	H70		KT1	
	čas mletí [min]	měrný povrch [m ² ·g ⁻¹]	čas mletí [min]	měrný povrch [m ² ·g ⁻¹]
700 °C	30	29,611	30	54,876
	60	12,696	60	30,713
	90	7,626	90	12,187
750 °C	30	23,521	30	52,468
	60	11,197	60	27,827
	90	7,198	90	10,065
800 °C	30	8,480	30	32,704
	60	2,520	60	13,786
	90	1,728	90	6,889

5.2.3 Vliv kalcinace na chování při termické analýze

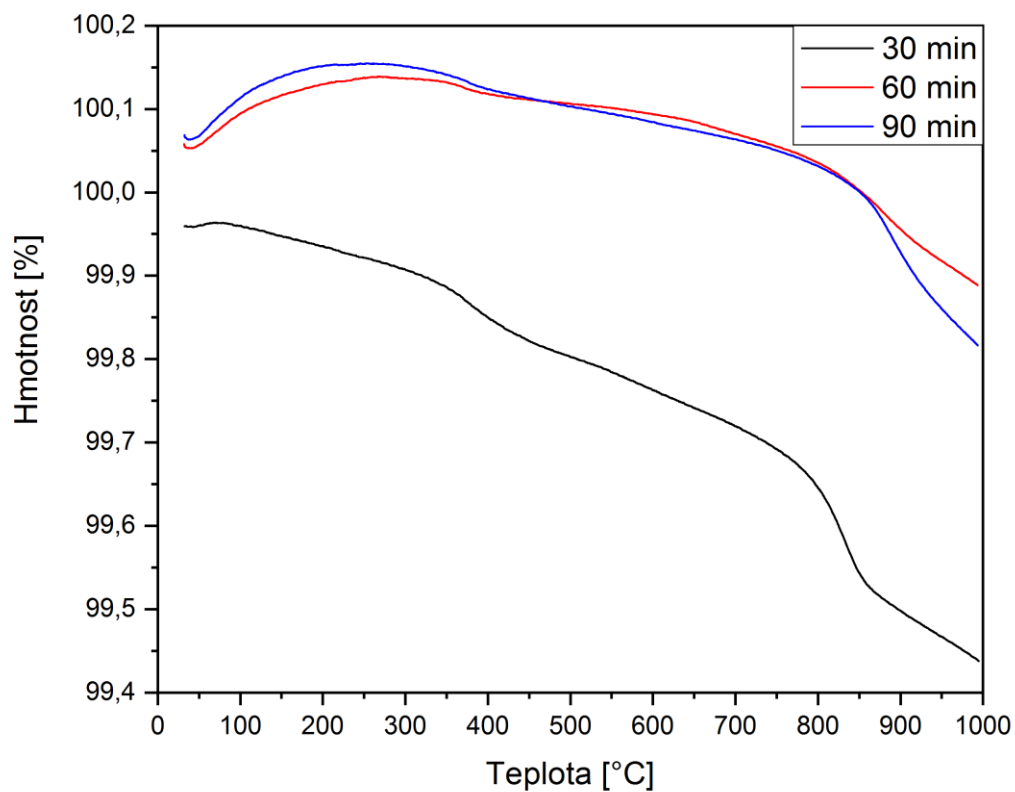
Z TG křivek mechanochemicky aktivovaných mastkových surovin H70 (Obr. 71, Obr. 72 a Obr. 73) lze usuzovat, že při kalcinaci byl odstraněn zbytek přítomné vody. U některých vzorků kalcinovaných při 800 °C mohlo dojít k oxidaci vzdušným kyslíkem, případně k jiné chemické reakci, která se projevila nárůstem TG křivky nad hodnotu 100 %. Z DTA (Obr. 74, Obr. 75 a Obr. 76) a DTG (Obr. 77, Obr. 78 a Obr. 79) křivek lze pozorovat téměř kompletní rozklad mezivrstevné brucitové vrstvy v chloritické fázi po kalcinaci při 700 °C a 750 °C. Do teploty 750 °C rostla intenzita exotermního efektu příslušejícího rekrystalizaci stabilních vysokoteplotních produktů. Z diagramu na Obr. 76 lze vypořádat téměř úplné vymizení endotermního efektu odpovídajícího dehydroxylaci mastku a klinochloru, stejně jako je zřejmé výrazné snížení výše zmíněného efektu krystalizace enstatitu a dalších vysokoteplotních fází po kalcinaci na 800 °C. Při této teplotě došlo k výrazné rekrystalizaci amorfních fází na enstatit a vznikají nebo zůstávají přítomny také další vysokoteplotní produkty (forsterit, diopsid).



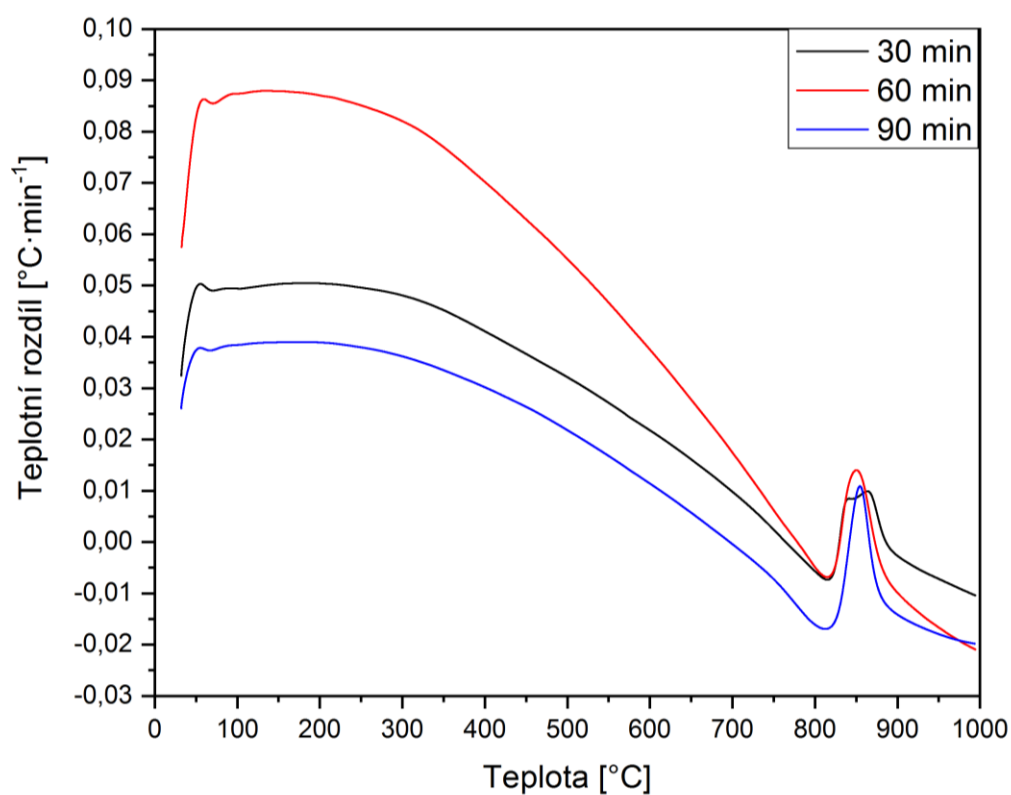
Obr. 71 TG křivka mechanochemicky aktivované mastkové suroviny H70 kalcinované při 700 °C po dobu 1 hod



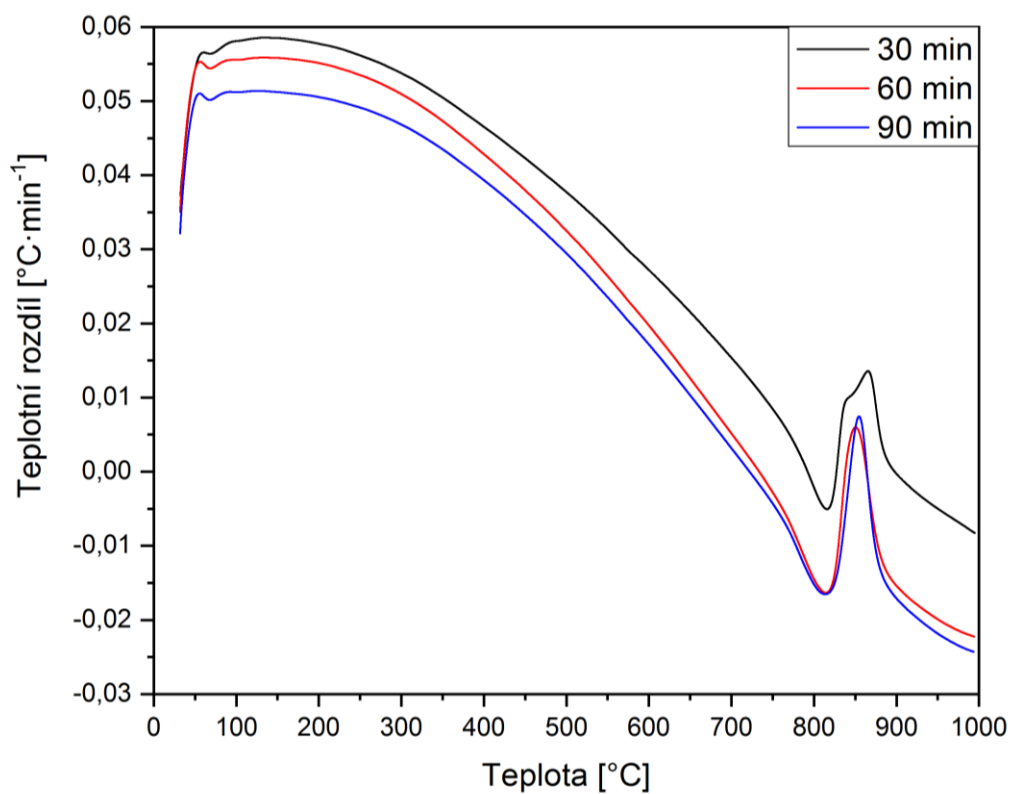
Obr. 72 TG křivka mechanochemicky aktivované mastkové suroviny H70 kalcinované při 750 °C po dobu 1 hod



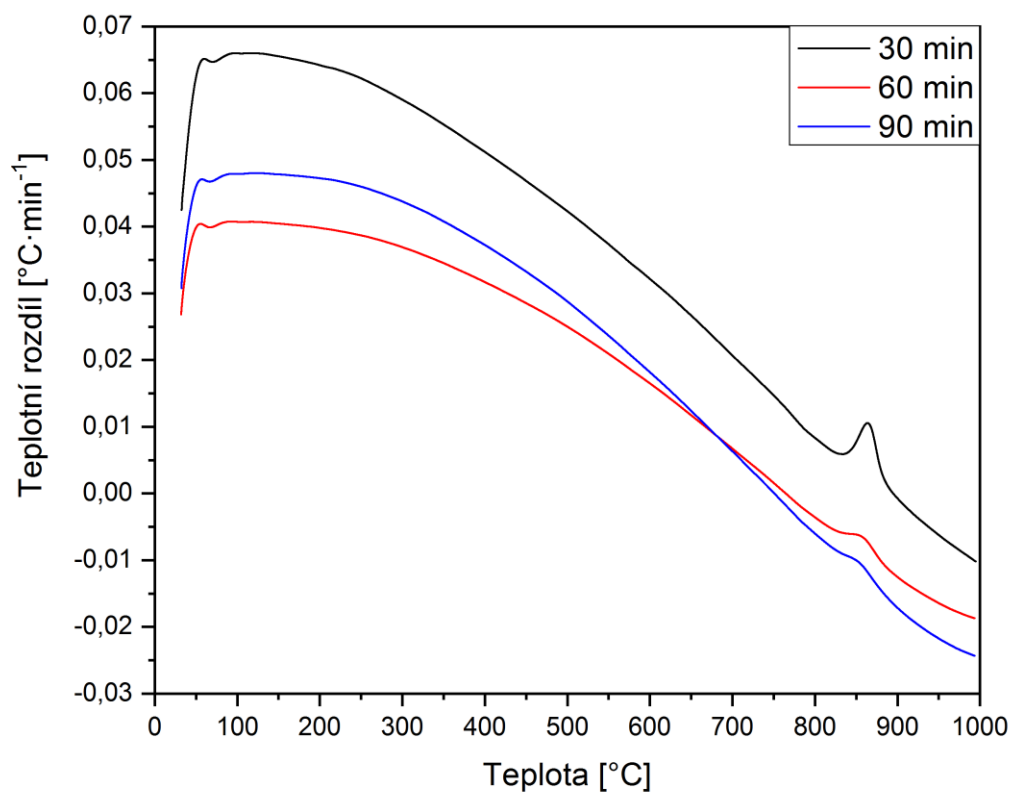
Obr. 73 TG křivka mechanochemicky aktivované mastkové suroviny H70 kalcinované při 800 °C po dobu 1 hod



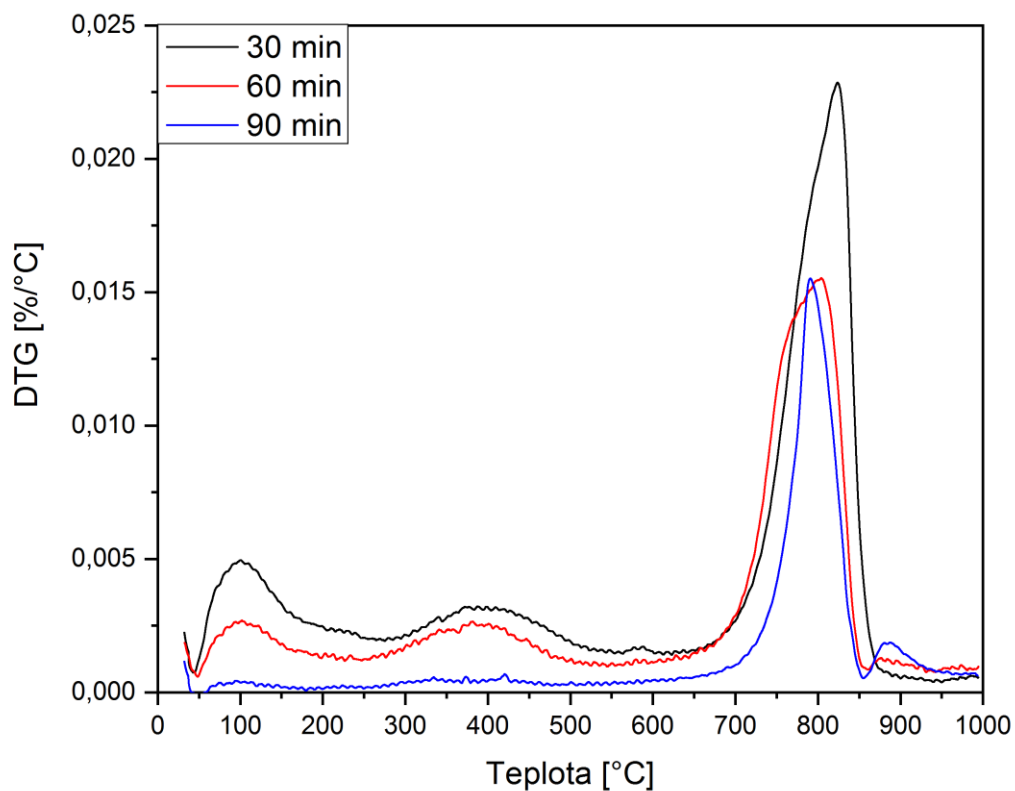
Obr. 74 DTA křivka mechanochemicky aktivované mastkové suroviny H70 kalcinované při 700 °C po dobu 1 hod



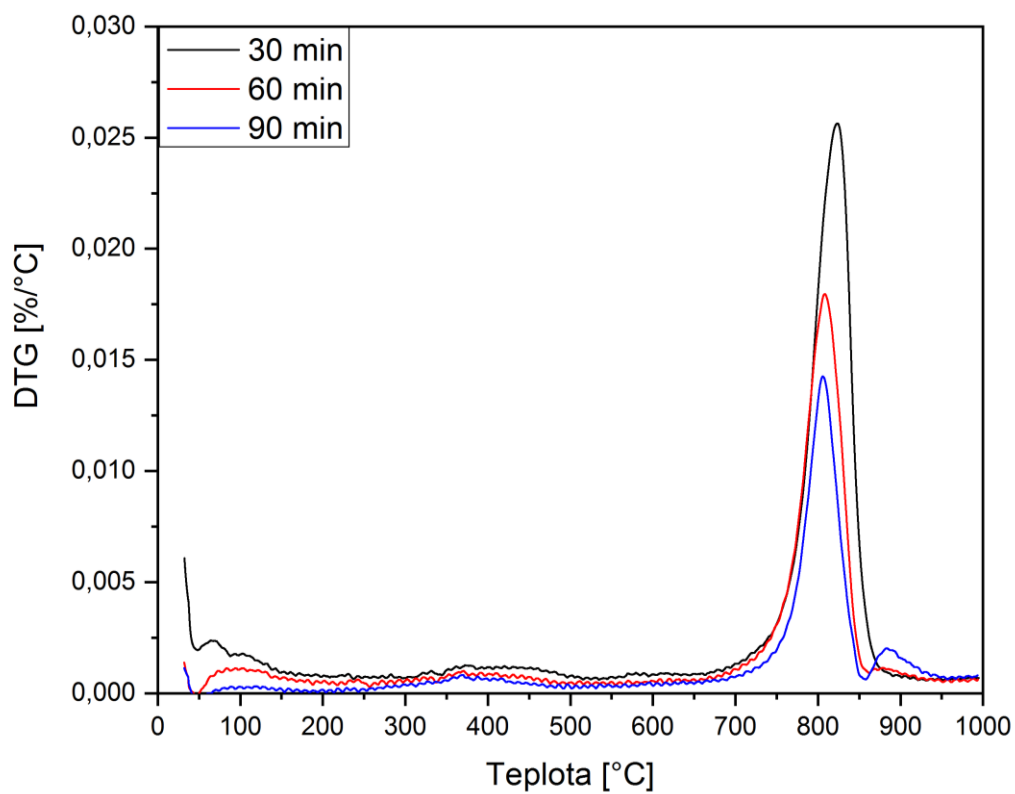
Obr. 75 DTA křivka mechanochemicky aktivované mastkové suroviny H70 kalcinované při 750 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 1 hod



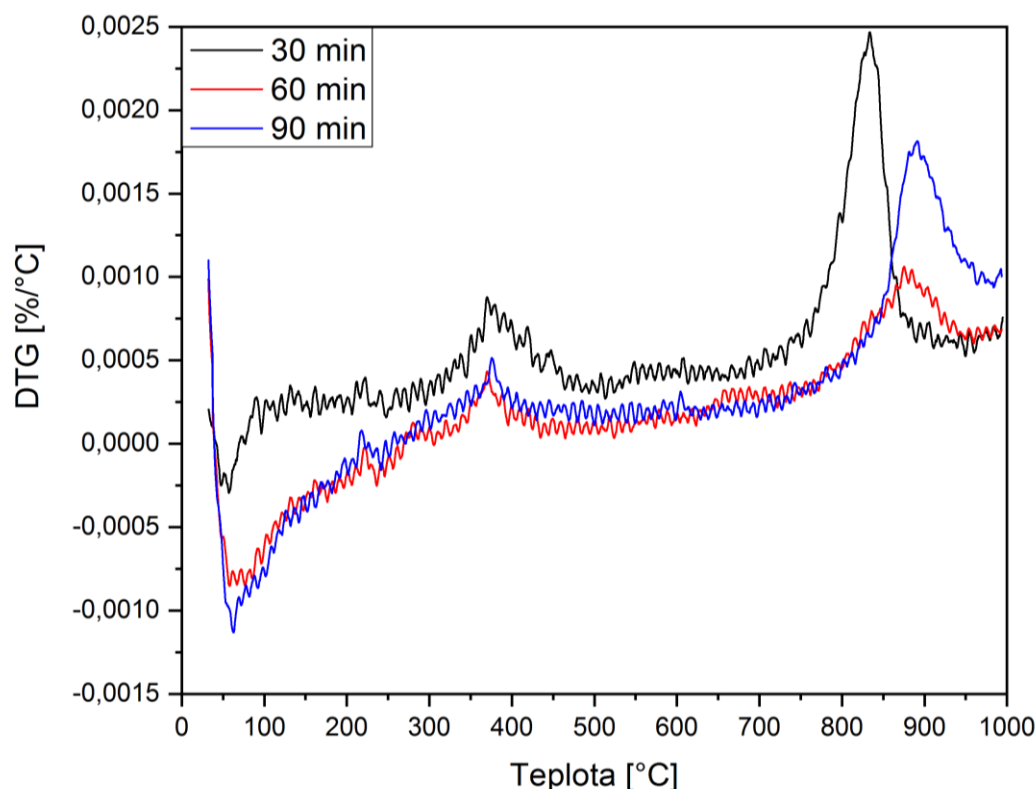
Obr. 76 DTA křivka mechanochemicky aktivované mastkové suroviny H70 kalcinované při 800 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 1 hod



Obr. 77 DTG křivka mechanochemicky aktivované mastkové suroviny H70 kalcinované při 700 °C po dobu 1 hod

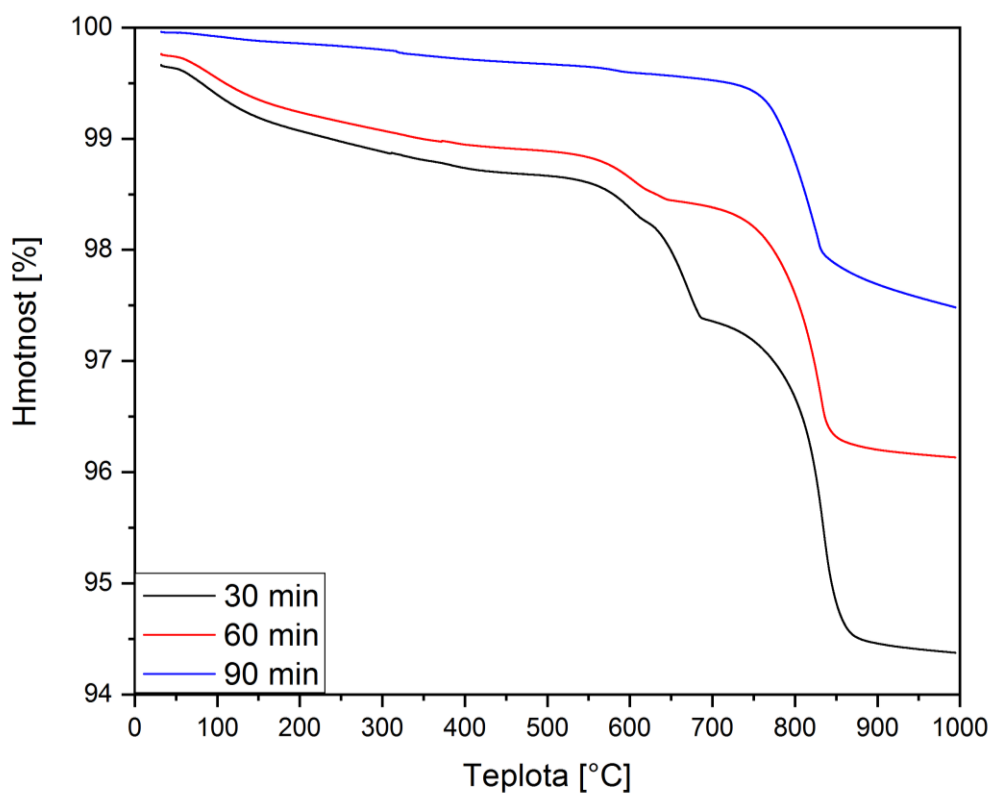


Obr. 78 DTG křivka mechanochemicky aktivované mastkové suroviny H70 kalcinované při 750 °C po dobu 1 hod

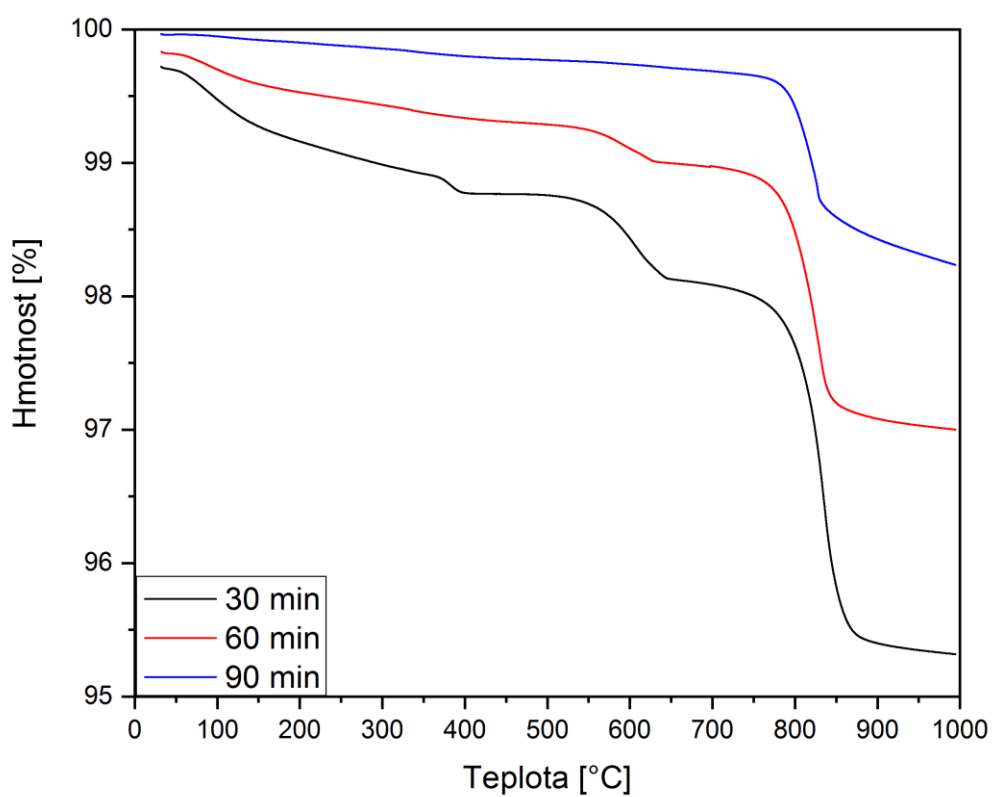


Obr. 79 DTG křivka mechanochemicky aktivované mastkové suroviny H70 kalcinované při 800 °C po dobu 1 hod

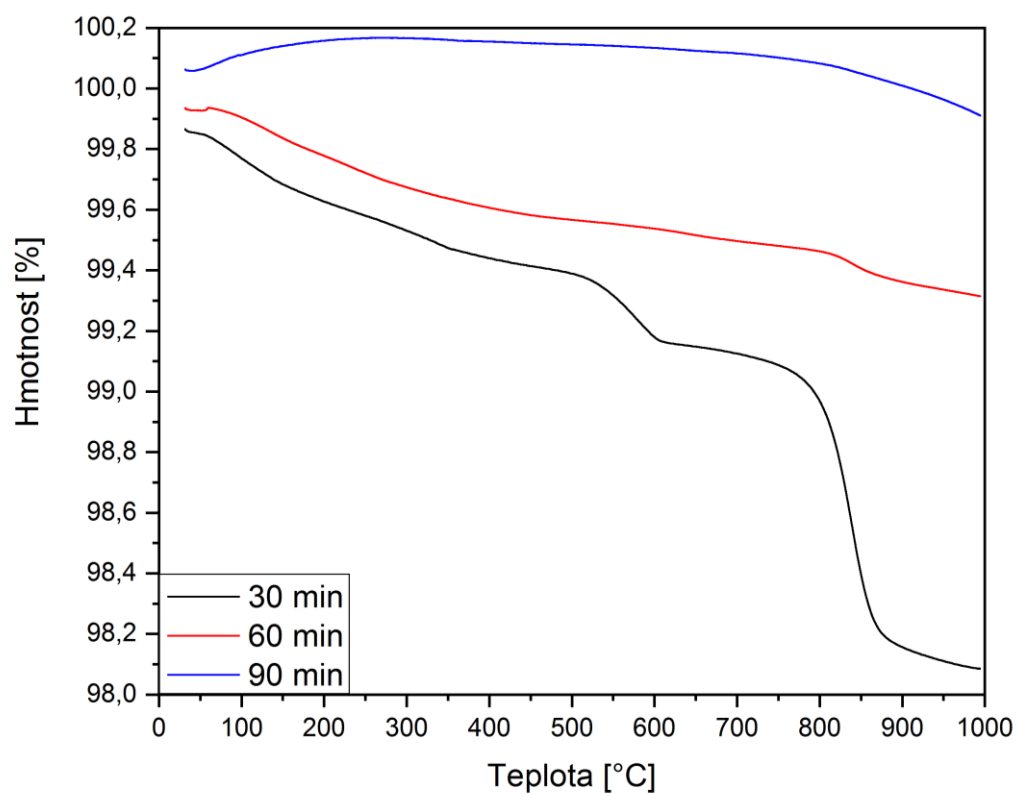
Rovněž u mechanochemicky upravené suroviny KT1 došlo po kalcinaci k odpaření většiny vody vzniklé při mechanochemickém zpracování (Obr. 80, Obr. 81 a Obr. 82). Na DTA křivkách (Obr. 83, Obr. 84 a Obr. 85) lze pozorovat postupný úbytek mastkové fáze i fází ulhičitanových. Na DTG křivkách (Obr. 86, Obr. 87 a Obr. 88) lze pozorovat nárůst efektu při cca 600 °C, jenž by mohl odpovídat karbonataci produktů kalcinace vzdušným CO_2 . S výjimkou vzorku mletého po dobu 30 min již nejsou na DTA křivkách po kalcinaci na 700 °C (Obr. 83) pozorovány píky příslušející rozkladu dolomitického MgCO_3 , při kalcinaci na 750 °C (Obr. 84) již tento pík kompletně vymizel i na DTA křivce vzorku mletého po nejkratší časový interval. U DTA (Obr. 85) a DTG křivek (Obr. 88) vzorků kalcinovaných při 800 °C lze pozorovat pík rekrystalizace enstatitu pouze u vzorku aktivovaného po dobu 30 min, což značí, že u zbylých dvou vzorků byl již veškerý metamastek přeměněn na enstatit, případně modifikovaný enstatit.



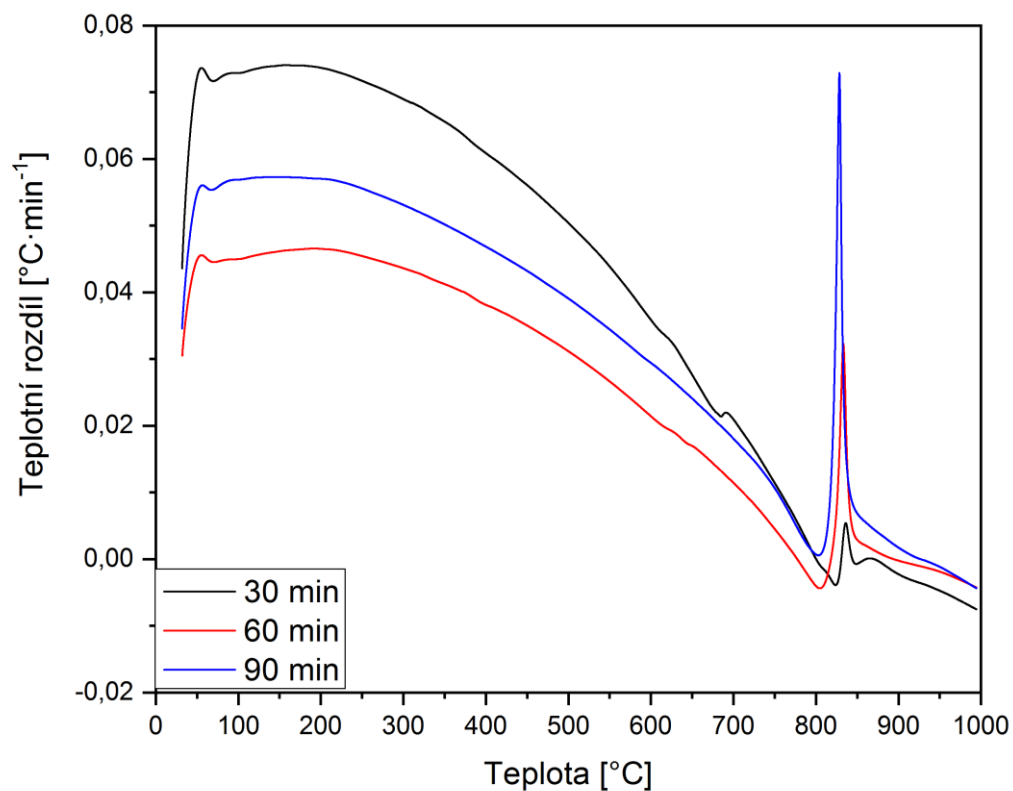
Obr. 80 TG křivka mechanochemicky aktivované mastkové suroviny KT1 kalcinované při 700 °C po dobu 1 hod



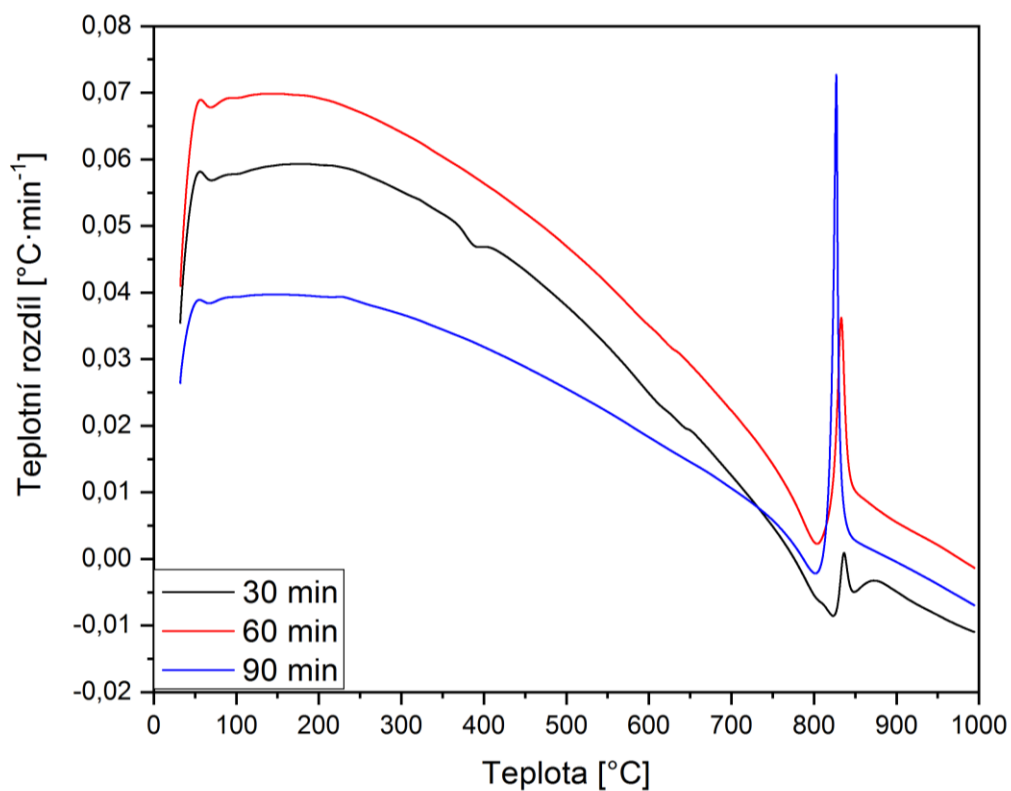
Obr. 81 TG křivka mechanochemicky aktivované mastkové suroviny KT1 kalcinované při 750 °C po dobu 1 hod



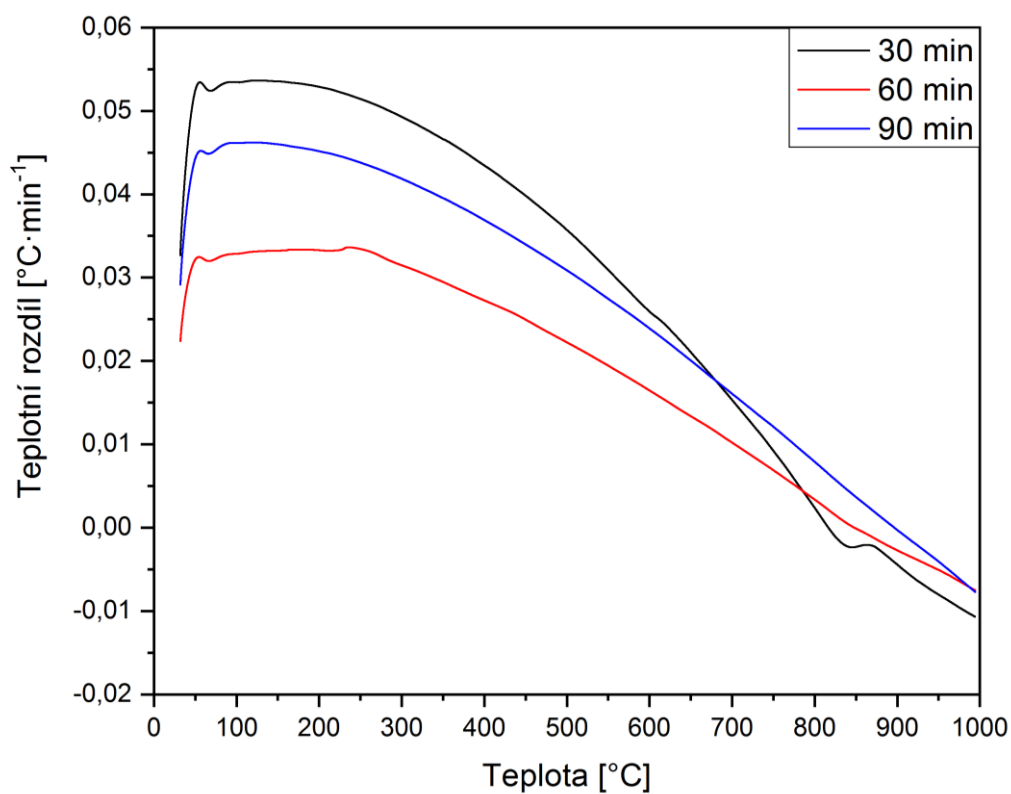
Obr. 82 TG křivka mechanochemicky aktivované mastkové suroviny KT1 kalcinované při 800 °C po dobu 1 hod



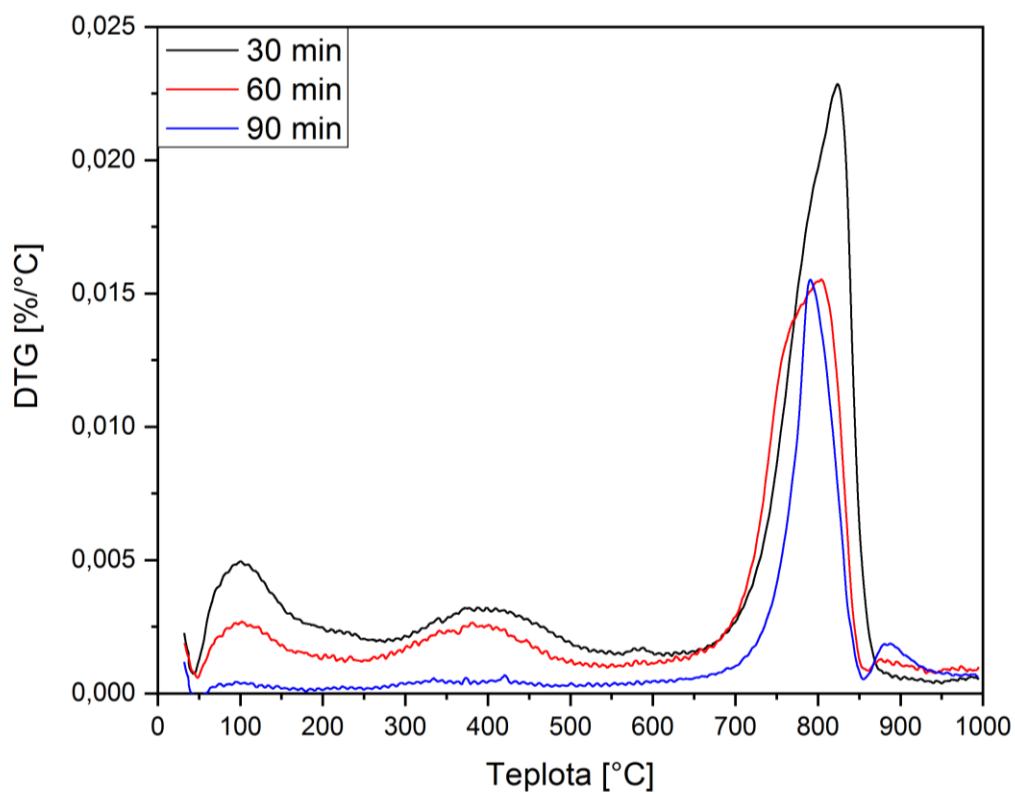
Obr. 83 DTA křivka mechanochemicky aktivované mastkové suroviny KT1 kalcinované při 700 °C po dobu 1 hod



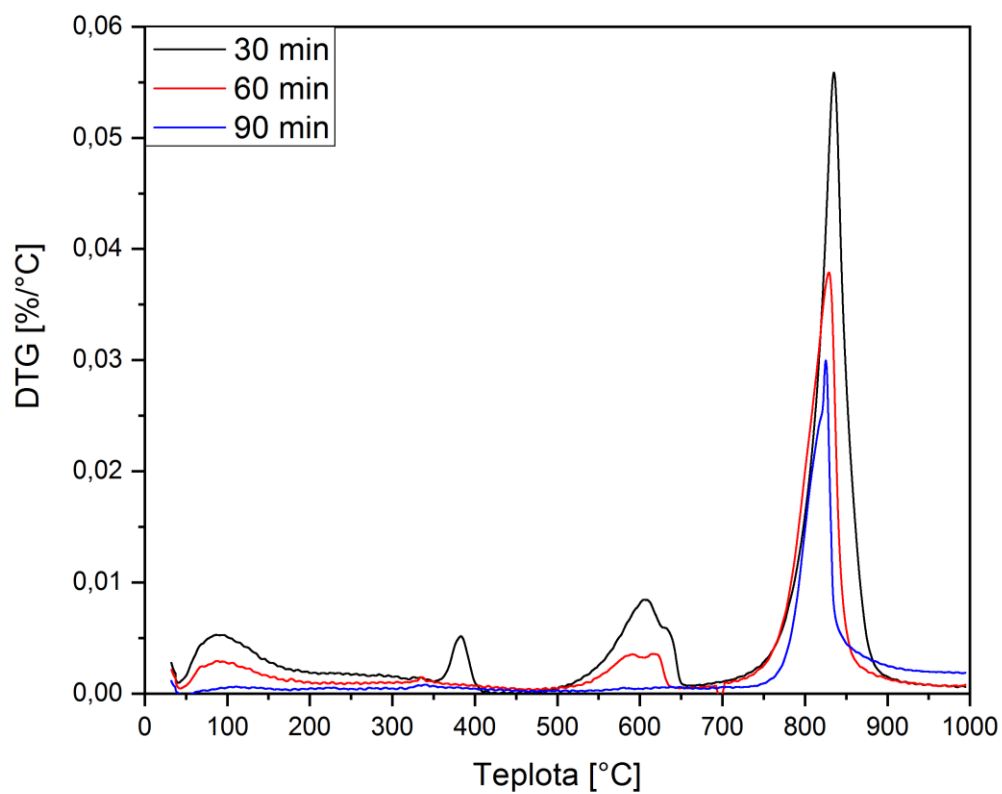
Obr. 84 DTA křivka mechanochemicky aktivované mastkové suroviny KT1 kalcinované při 750 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 1 hod



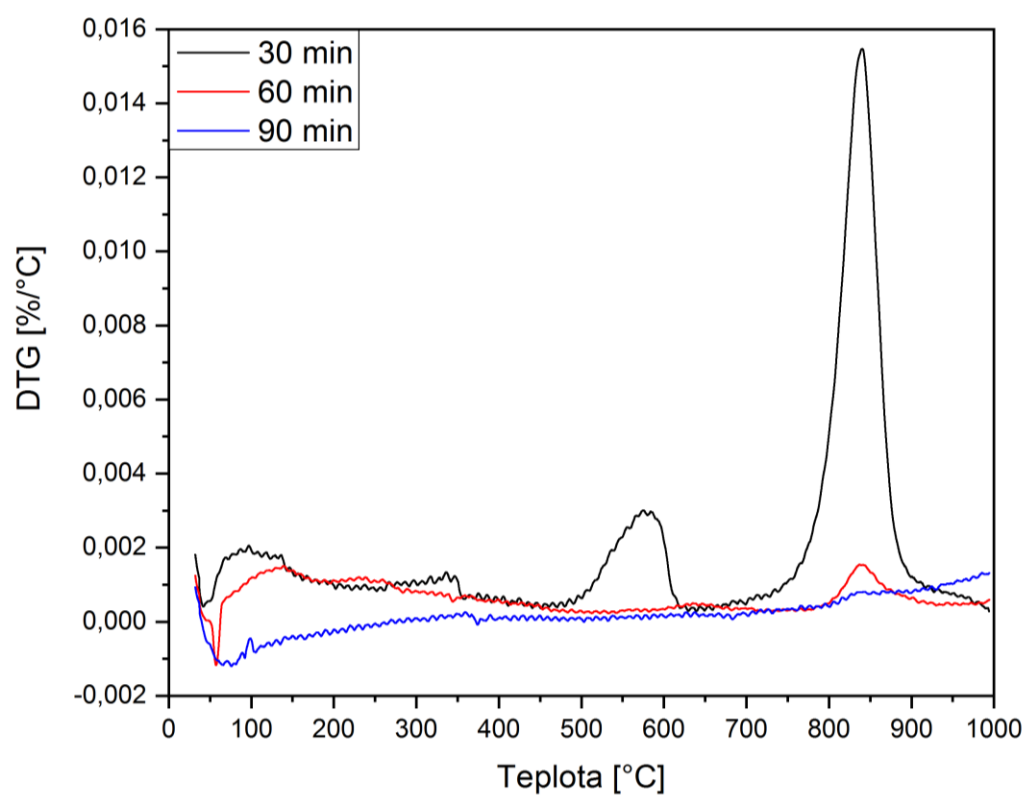
Obr. 85 DTA křivka mechanochemicky aktivované mastkové suroviny KT1 kalcinované při 800 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 1 hod



Obr. 86 DTG křivka mechanochemicky aktivované mastkové suroviny KT1 kalcinované při 700 °C po dobu 1 hod



Obr. 87 DTG křivka mechanochemicky aktivované mastkové suroviny KT1 kalcinované při 750 °C po dobu 1 hod



Obr. 88 DTG křivka mechanochemicky aktivované mastkové suroviny KT1 kalcinované při 800 °C po dobu 1 hod

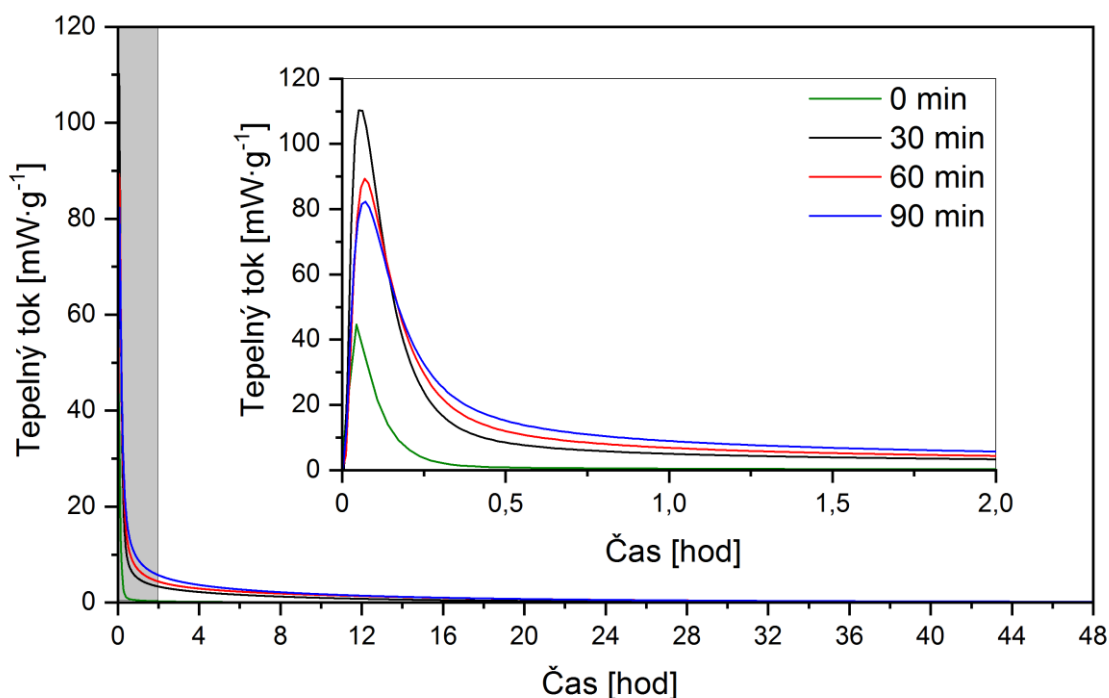
5.3 Reaktivita připravených vzorků

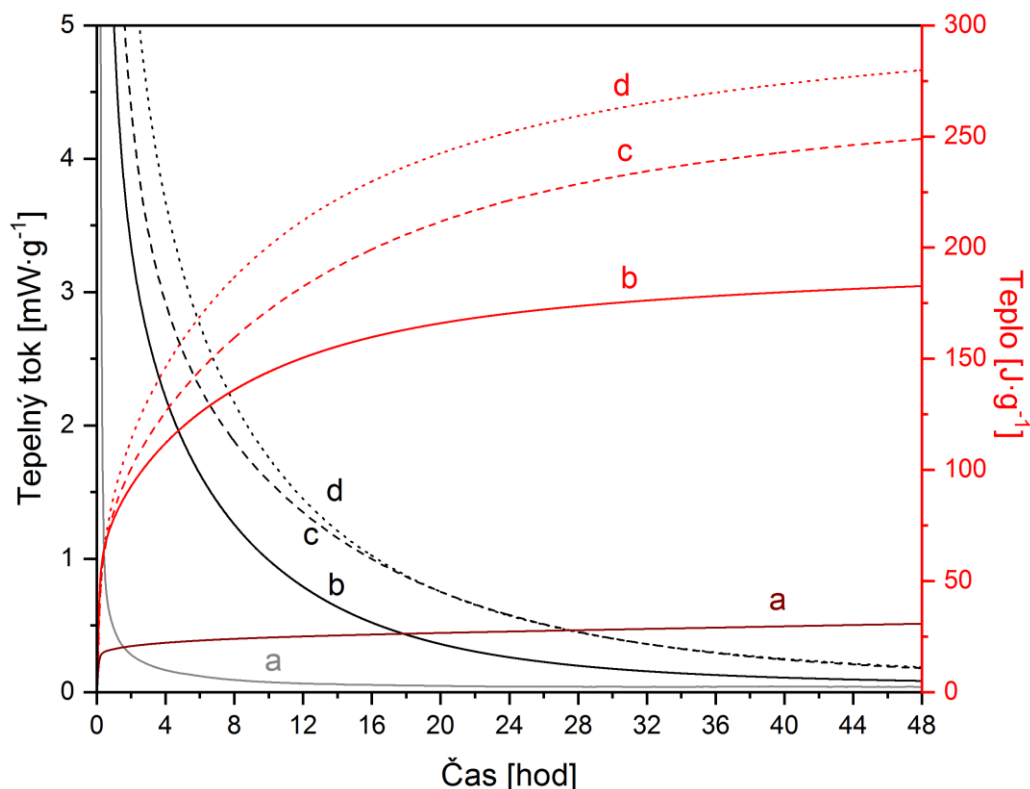
5.3.1 Reaktivita v zásaditém prostředí

Jak ukazují následující diagramy, reaktivita metamastku je značně závislá na síle použité zásady.

5.3.1.1 *Reakce s NaOH*

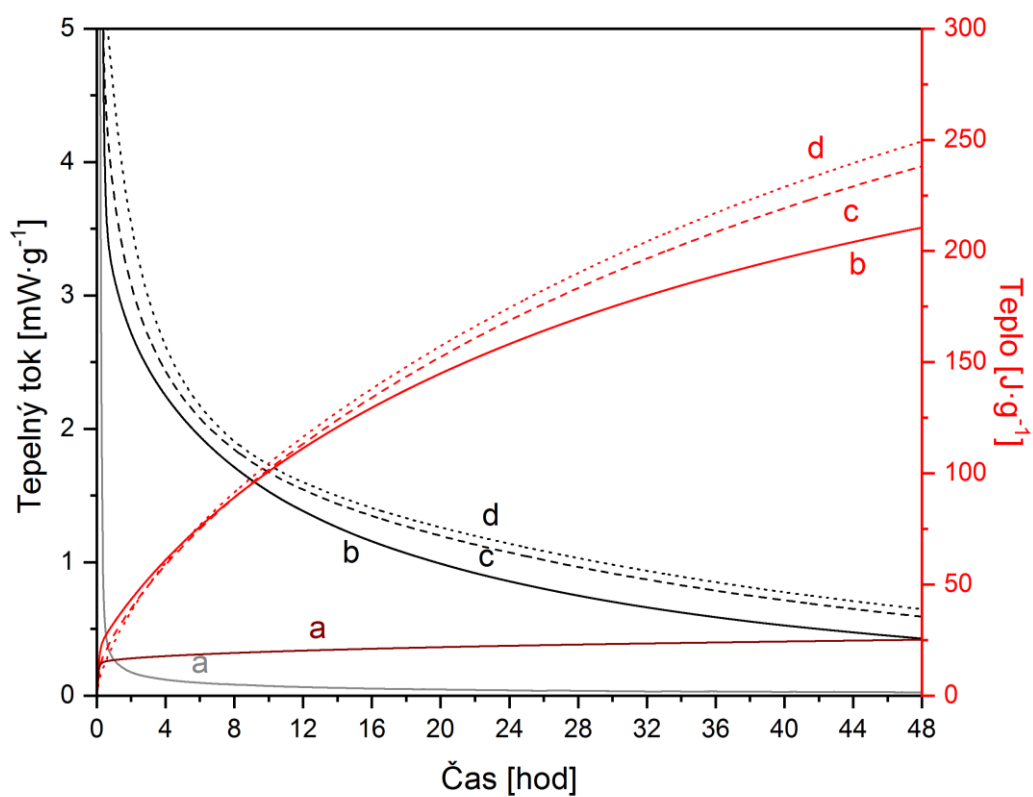
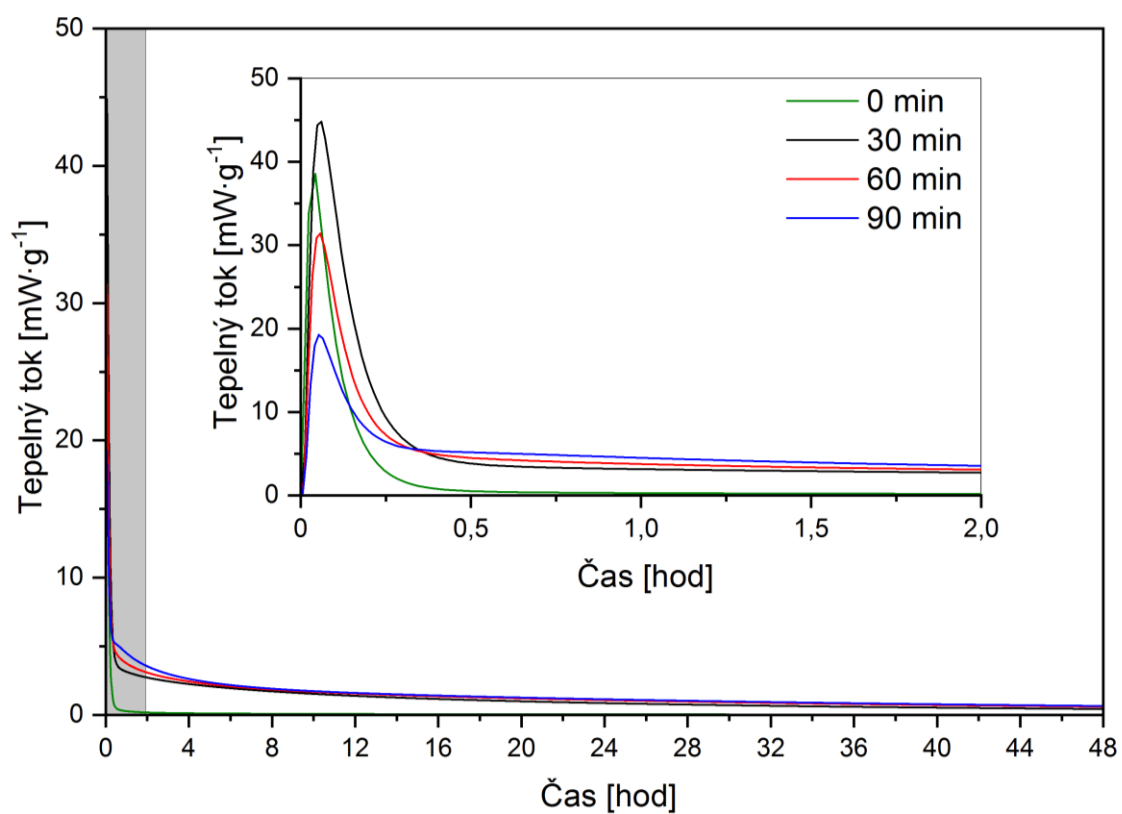
Hned v prvních minutách reakce mechanochemicky upravené mastkové suroviny s 50% roztokem NaOH (Obr. 89) lze pozorovat poměrně výrazný pík příslušející počátečnímu smáčení a rozpouštění materiálu v zásaditém prostředí. Tento pík není následován žádným dalším efektem, navíc z křivky celkového vývinu tepla v čase lze vyčíst výrazné zpomalení rychlosti alkalické aktivace po cca 10 hod. Reakce nekalcinované suroviny tedy probíhá poměrně rychle a je z výrazné části dokončena již v úvodních hodinách po smísení. Množství vyvinutého tepla v průběhu reakce se zvyšuje s prodlužující se dobou mechanochemické aktivace, což koresponduje jak s klesající krystalinitou, tak i se zmenšující se velikostí částic suroviny.





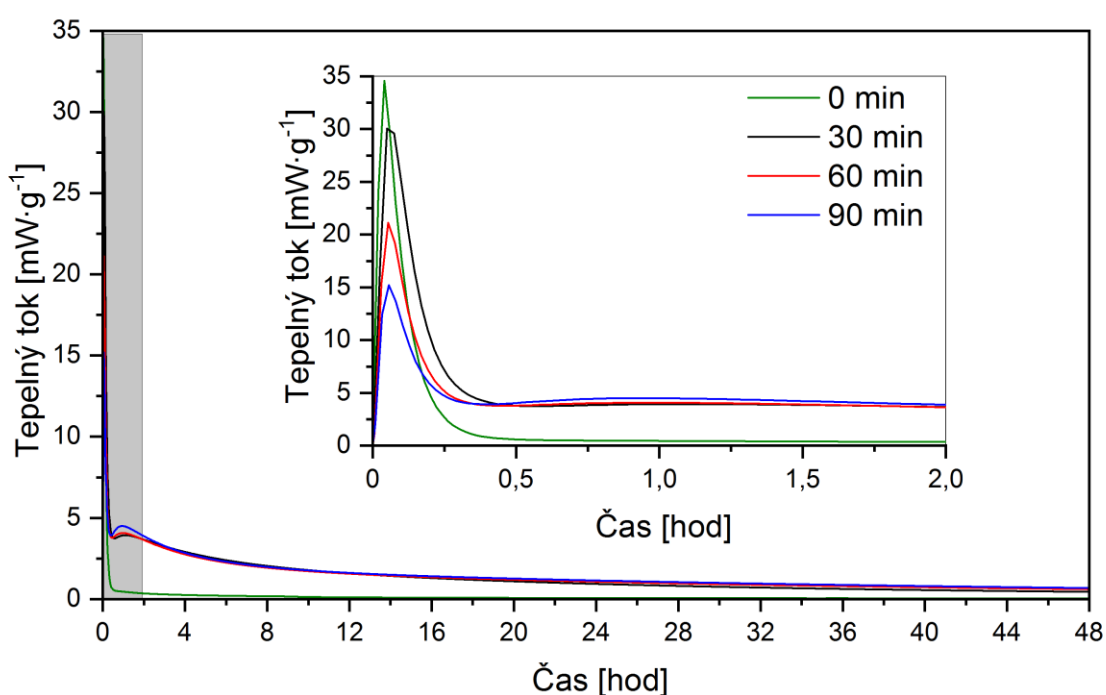
Obr. 89 Reaktivita mechanochemicky upravené mastkové suroviny H70 v prostředí 50% NaOH (surovina aktivovaná po dobu a) 0 min; b) 30 min; c) 60 min; d) 90 min)

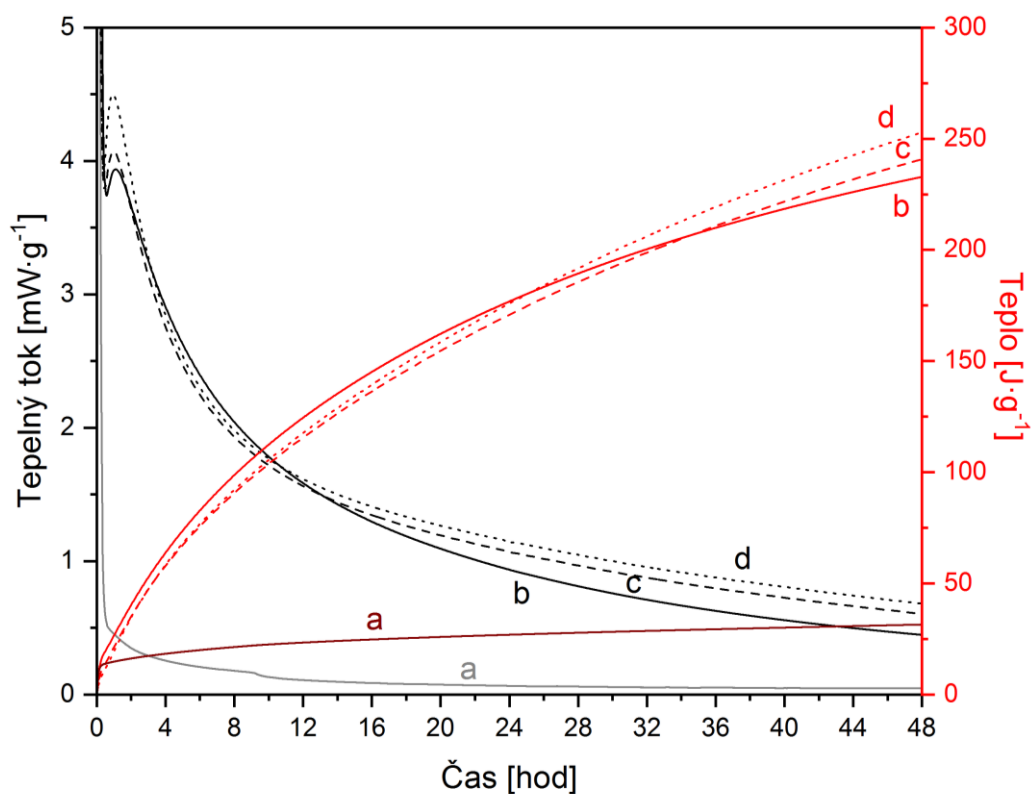
Jak ukazuje Obr. 90, surovina kalcinovaná při 700 °C reaguje v prostředí NaOH mnohem pozvolněji, což lze dokumentovat jak na nižší intenzitě píku odpovídajícího počátečnímu rozpouštění suroviny, tak i na průběhu křivky vývinu tepla, jejíž směrnice je po 48 hod vyšší, než tomu bylo u materiálu bez tepelné úpravy. U vzorku mletého po dobu 30 min se v důsledku kalcinace zvýšilo i celkové množství uvolněného tepla po 48 hod. U všech tří křivek lze pozorovat opět pouze pík počátečního rozpouštění. Vzhledem k tomu, že teplo uvolněné po počátečním rozpouštění je nenulové, lze tento průběh hydratační křivky přisoudit pozvolnému rozpouštění a pomalé přeměně rozpuštěných částic na gel. Při pohledu do literatury lze usoudit, že průběh této hydratační křivky je podobný průběhu hydratační křivky alkalické aktivace popílku. [92]



Obr. 90 Reaktivita mechanochemicky upravené mastkové suroviny H70 kalcinované při 700 °C v prostředí 50% NaOH (surovina aktivovaná po dobu a) 0 min; b) 30 min; c) 60 min; d) 90 min)

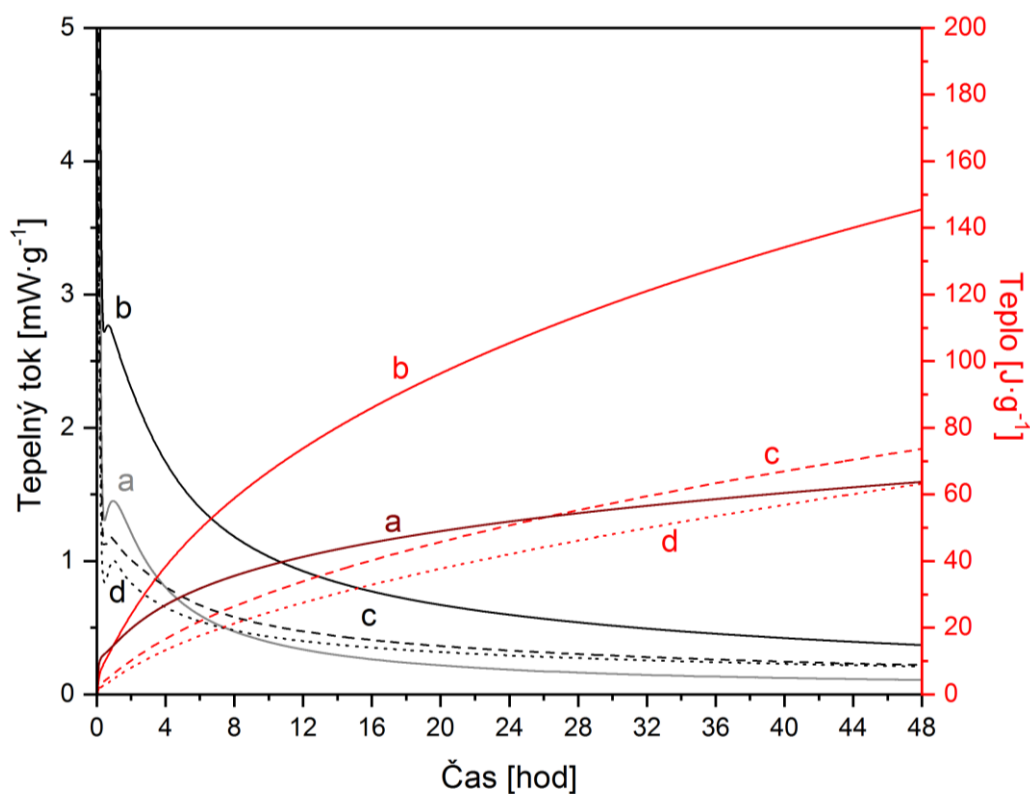
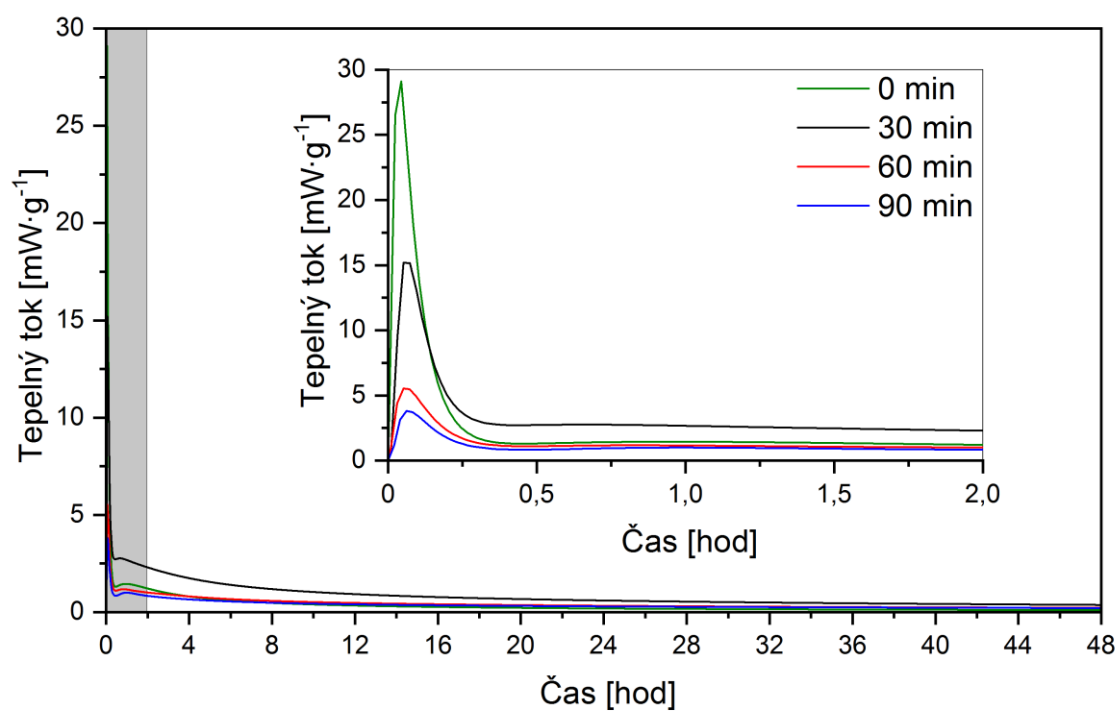
Jak je patrné z Obr. 91, zvýšením teploty kalcinace suroviny na 750 °C došlo v porovnání s kalcinací při 700 °C k dalšímu snížení intenzity píku počátečního rozpouštění. Na hydratační křivce lze bezprostředně po této iniciační periodě, na rozdíl od předcházejících vzorků, pozorovat i další, menší pík, odpovídající zesíťování rozpuštěných specií a následné kondenzaci vzniklých gelů. Této skutečnosti odpovídá i nižší směrnice hydratačních křivek v porovnání s křivkami vzorků kalcinovaných při 700 °C. Oproti předchozímu případu odpovídá průběh hydratační křivky spíše průběhu hydratace alkalicky aktivované strusky (poloha a tvar píku reakce rozpuštěného metamastku) a alkalicky aktivovaného metakaolinu (vyšší intenzita píku počátečního rozpouštění). [92] Celkové množství uvolněného tepla je srovnatelné s množstvím tepla uvolněného u vzorků kalcinovaných při 700 °C, s výjimkou vzorku mletého po dobu 30 min, jehož reaktivita se, zřejmě díky většímu množství odpařené vody, zdá být bližší reaktivitám vzorků mechanochemicky aktivovaných po delší dobu.





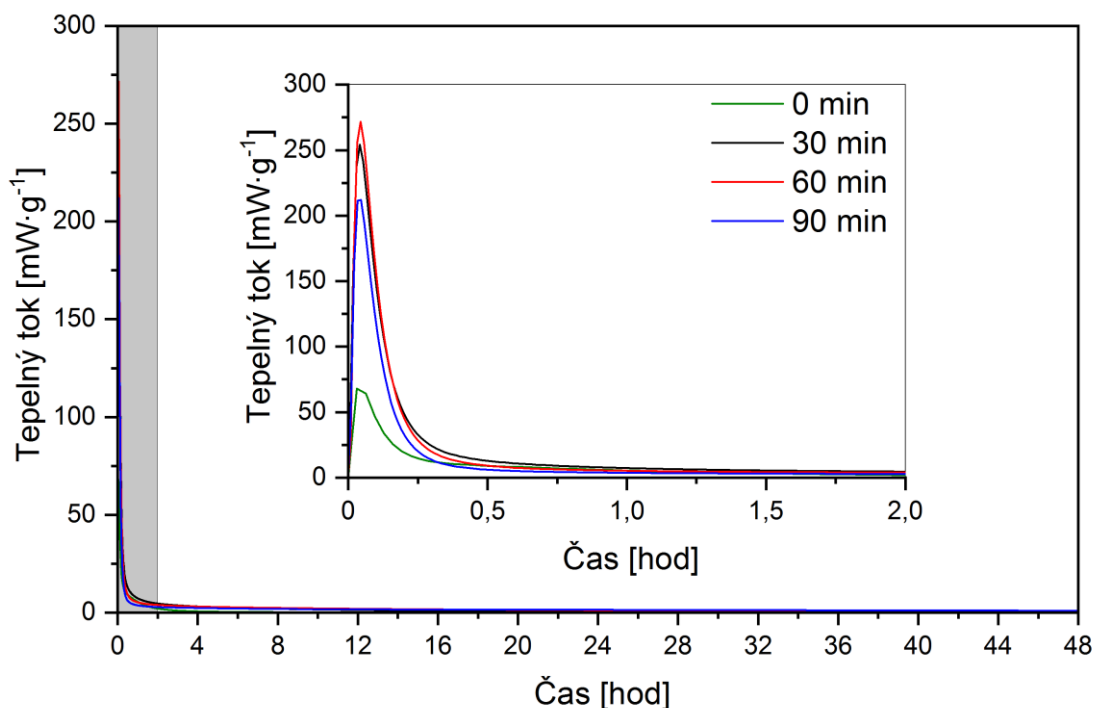
Obr. 91 Reaktivita mechanochemicky upravené mastkové suroviny H70 kalcinované při 750 °C v prostředí 50% NaOH (surovina aktivovaná po dobu a) 0 min; b) 30 min; c) 60 min; d) 90 min)

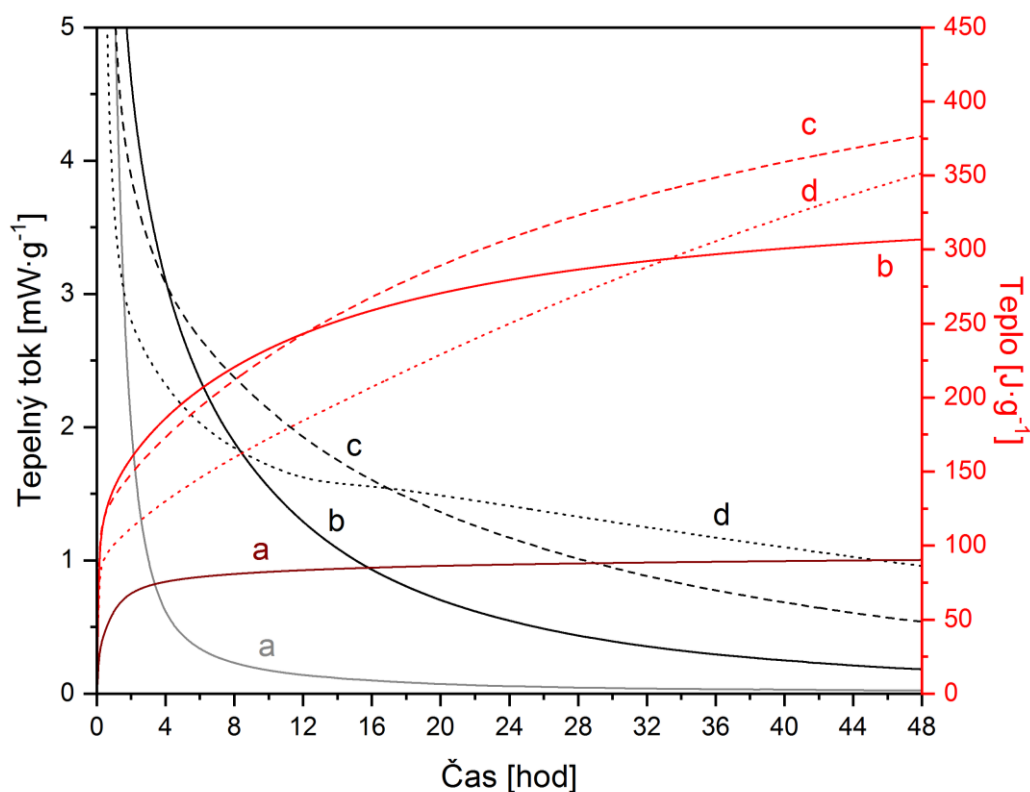
Kalcinace suroviny při 800 °C vedla v důsledku výše zmíněné tvorby stabilních krystalických fází k výraznému snížení reaktivity materiálu (Obr. 92). Oproti vzorkům kalcinovaným při nižších teplotách nastal nejintenzivnější vývin tepla u vzorku mletého po dobu 30 min, což lze vysvětlit výše zmíněnou větší velikostí částic a s tím související méně důkladnou kalcinací (viz přítomnost mastkového píku na Obr. 67).



Obr. 92 Reaktivita mechanochemicky upravené mastkové suroviny H70 kalcinované při 800 °C v prostředí 50% NaOH (surovina aktivovaná po dobu a) 0 min; b) 30 min; c) 60 min; d) 90 min)

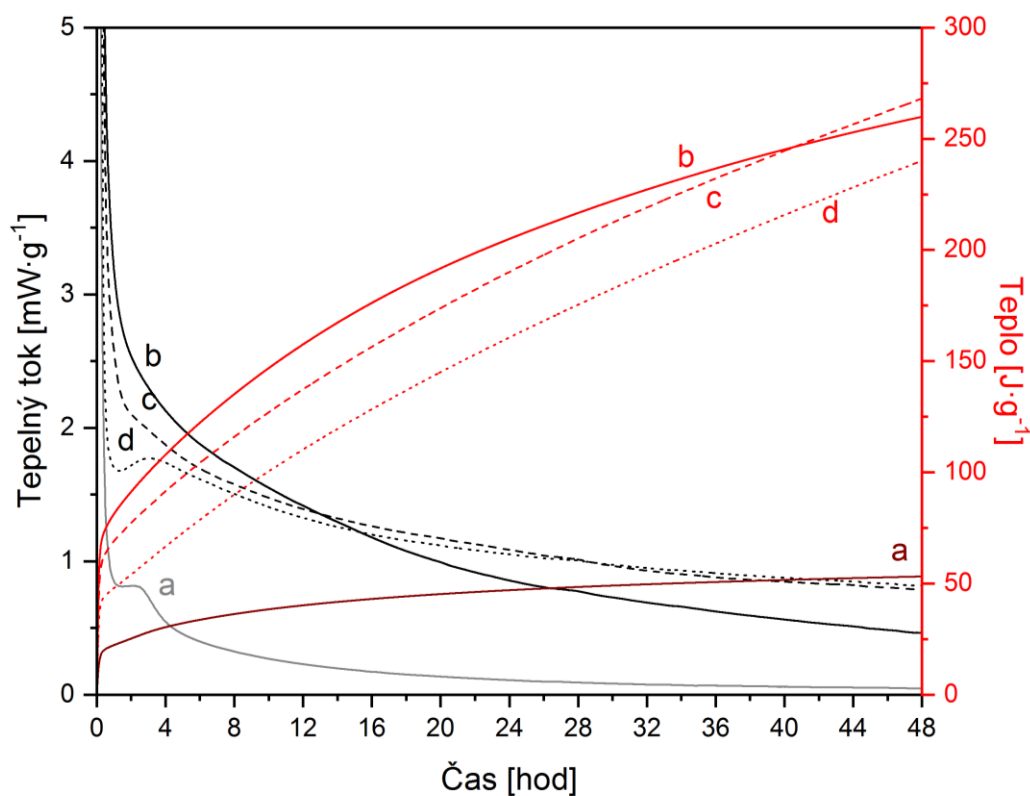
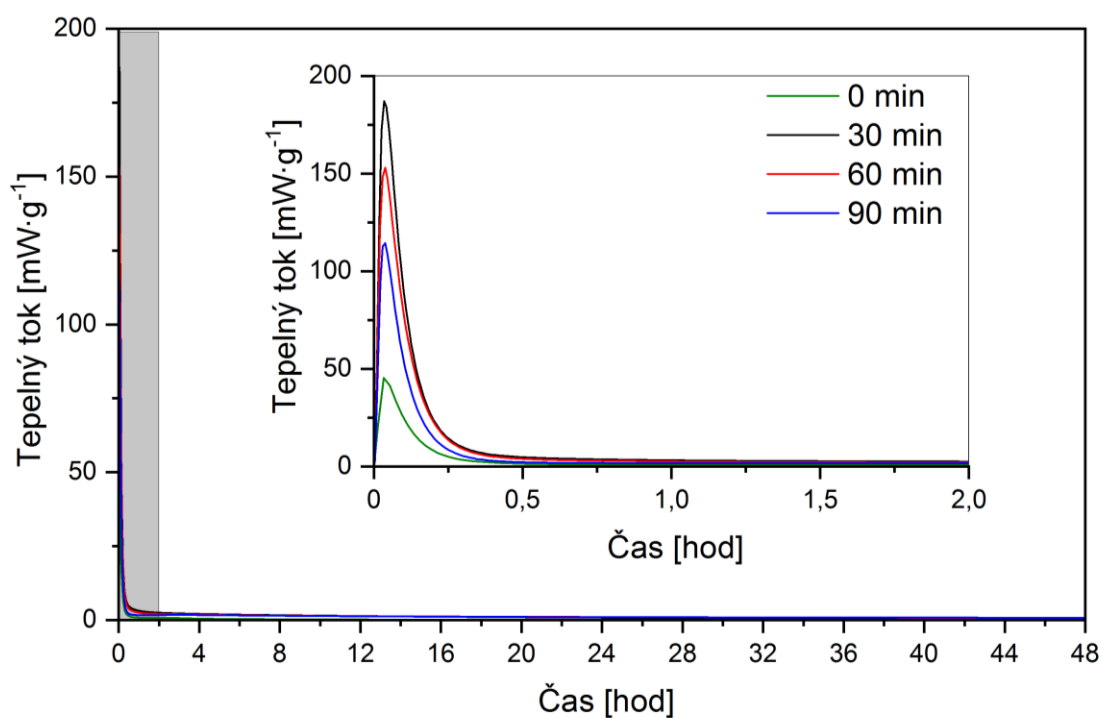
V porovnání se surovinou H70 nastává u suroviny KT1 (Obr. 93) výrazně vyšší vývin tepla v iniciační periodě, rovněž celkový vývin tepla je vyšší, což se projevilo i intenzivnějším nárůstem křivky celkového uvolněného tepla v prvních minutách reakce. Vývin reakčního tepla u vzorků mletých po dobu 60 a 90 min je navíc pozvolnější v porovnání se surovinou H70. Oproti surovině H70 se navíc při reakci vzorku mletého po dobu 60 min uvolnilo za 48 hod více tepla než u déle mletého vzorku, nicméně směrnice vzorku mletého po dobu 90 min byla vyšší. Příčinou může být nižší obsah reagující fáze v surovině a také se mohl projevit vliv reakcí doprovodných fází za vzniku uhličitánů.





Obr. 93 Reaktivita mechanochemicky upravené mastkové suroviny KT1 v prostředí 50% NaOH (surovina aktivovaná po dobu a) 0 min; b) 30 min; c) 60 min; d) 90 min)

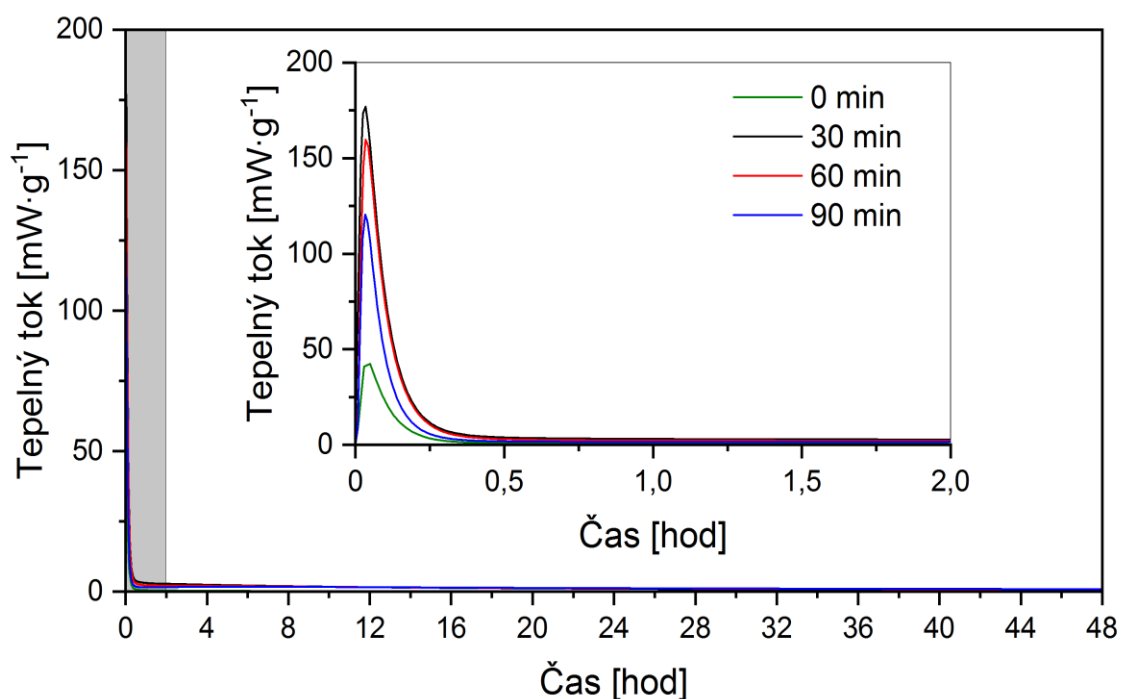
Obdobně jako u suroviny H70, i zde měla kalcinace při 700 °C vliv na průběh reakce metamastku s NaOH v podobě nižší intenzity vývinu tepla v iniciační periodě a celkově pozvolnějšího průběhu alkalické aktivace (viz Obr. 94). Oproti surovině H70 kalcinované při téže teplotě zde bylo po 48 hod nejmenší množství uvolněného tepla u vzorku mletého po dobu 90 minut, nicméně směrnice hydratační křivky pro tento vzorek byla po 48 hod vyšší než u křivky pro vzorek mletý po dobu 30 min. Obdobně jako u suroviny H70 byl na hydratačních křivkách suroviny KT1 kalcinované při 700 °C pozorován pouze pík počátečního rozpuštění, nicméně z křivky vývinu hydratačního tepla v čase lze opět usuzovat, že alkalická aktivace suroviny měla velmi pozvolný průběh.

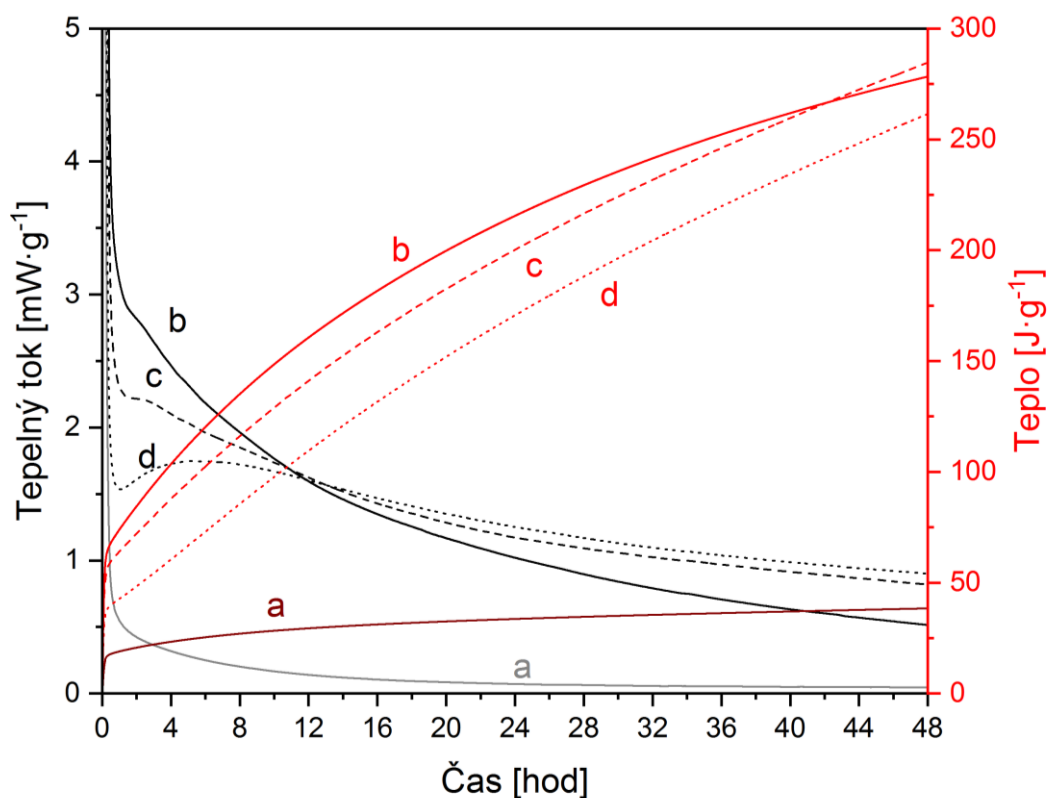


Obr. 94 Reaktivita mechanochemicky upravené mastkové suroviny KT1 kalcinované při 700 °C v prostředí 50% NaOH (surovina aktivovaná po dobu a) 0 min; b) 30 min; c) 60 min; d) 90 min)

Zvýšení teploty kalcinace o 50 °C (na 750 °C) mělo u suroviny KT1 efekt v podobě mírného snížení intenzity píku v iniciační periodě a mírného nárůstu množství vyvinutého

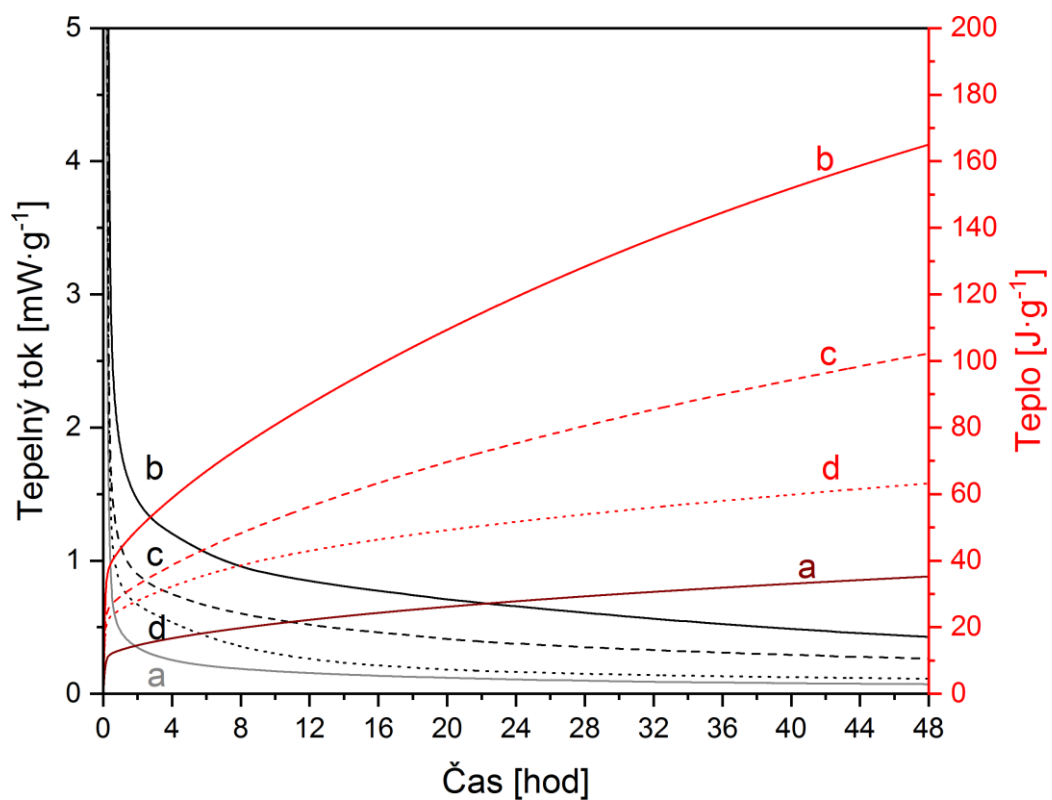
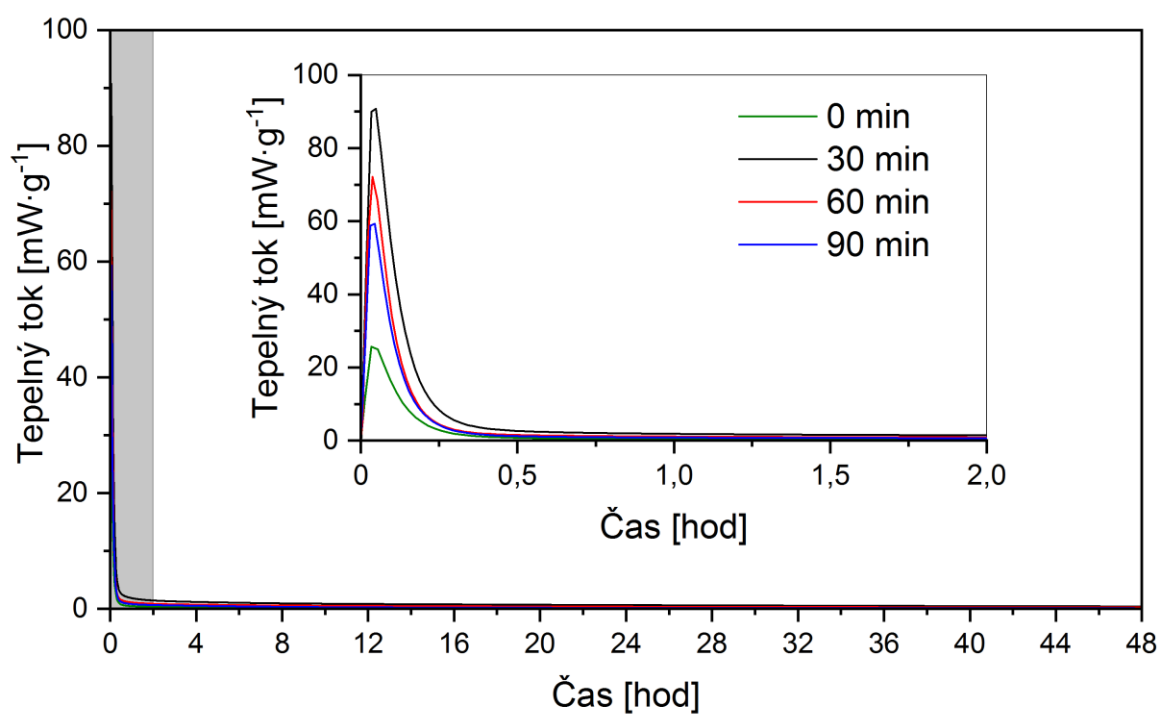
tepla po 48 hod (Obr. 95). Opět se již na hydratační křivce objevil pík příslušející tvorbě a následné kondenzaci gelů, nicméně oproti surovině H70 kalcinované při téže teplotě byl tento pík nižší a širší. Obdobně jako u vzorků kalcinovaných při 700 °C zde byl nejnižší vývin tepla zaznamenán u vzorku mletého po dobu 90 min a nejnižší směrnice v čase 48 hod u vzorku mletého po dobu 30 min. V porovnání se surovinou H70 došlo u suroviny KT1 se zvýšením teploty kalcinace k mírnému navýšení směrníc hydratačních křivek, což mohlo souviset s úplným vymizením fáze dolomitu.





Obr. 95 Reaktivita mechanochemicky upravené mastkové suroviny KT1 kalcinované při 750 °C v prostředí 50% NaOH (surovina aktivovaná po dobu a) 0 min; b) 30 min; c) 60 min; d) 90 min)

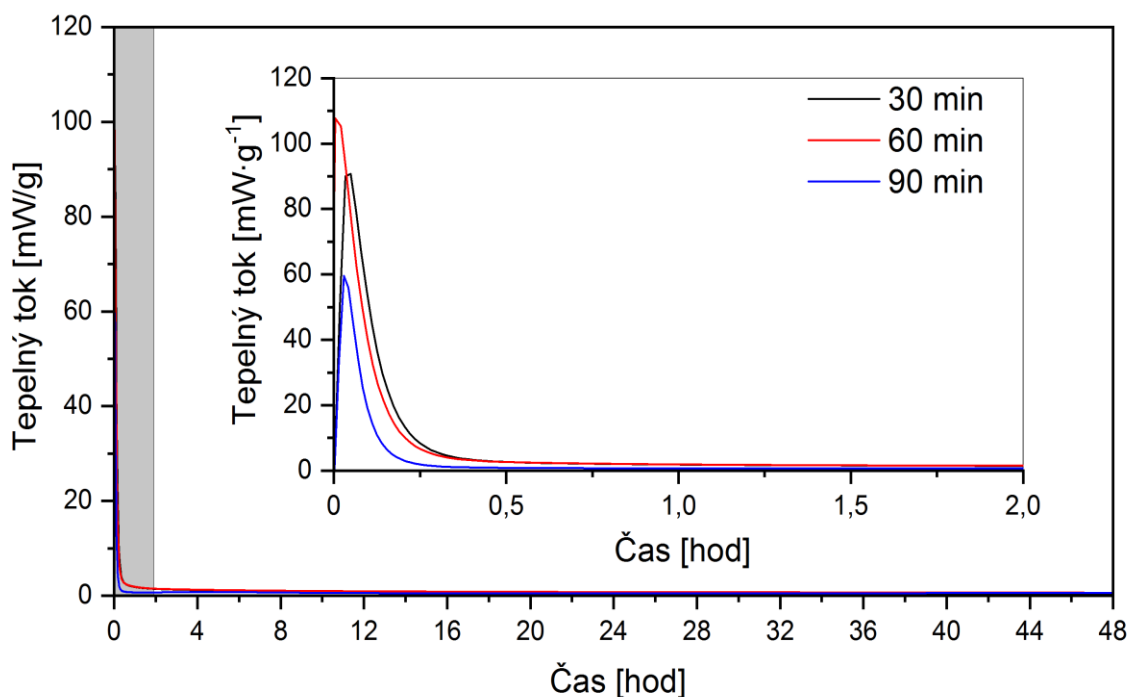
Obdobně jako u suroviny H70, i u suroviny KT1 vedlo zvýšení teploty kalcinace na 800 °C k výraznému poklesu reaktivity zapříčiněnému krystalizací vysokoteplotních fází (viz Obr. 96). I v tomto případě lze pozorovat reverzní trend v reaktivitě vzorků v závislosti na době mletí, který opět souvisí s velikostí částic aktivované suroviny a tím i se skutečností, do jaké míry byla surovina kalcinovaná.

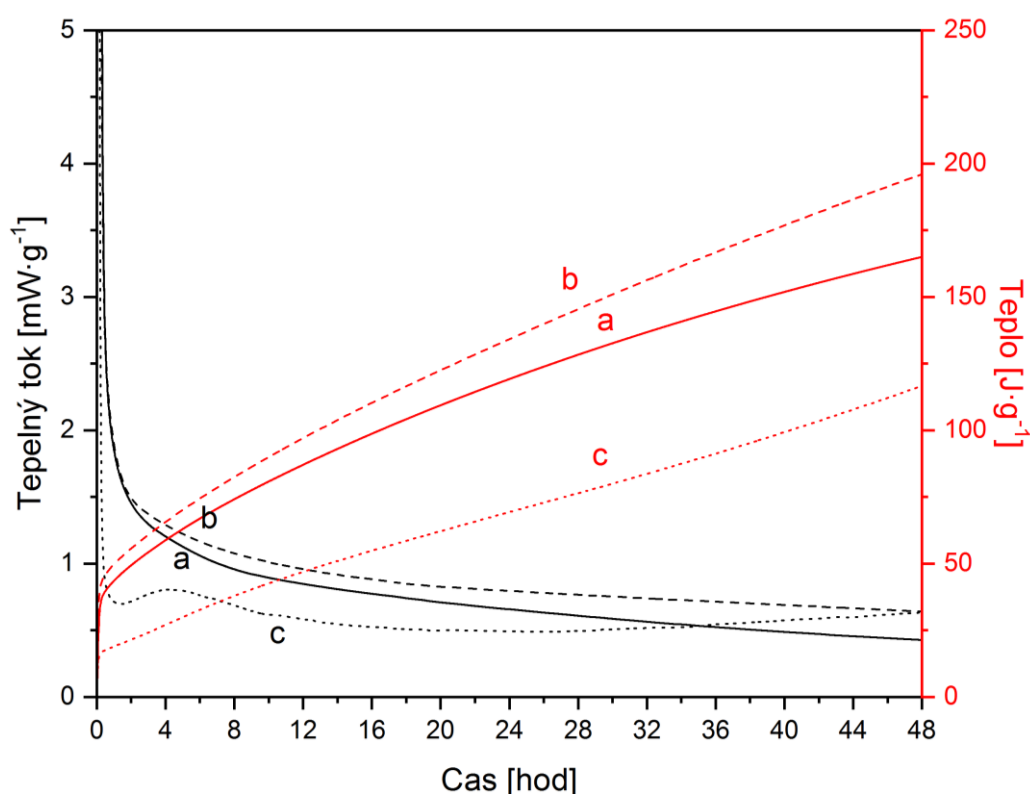


Obr. 96 Reaktivita mechanochemicky upravené mastkové suroviny KT1 kalcinované při 800 °C v prostředí 50% NaOH (surovina aktivovaná po dobu a) 0 min; b) 30 min; c) 60 min; d) 90 min)

5.3.1.2 *Reakce s KOH*

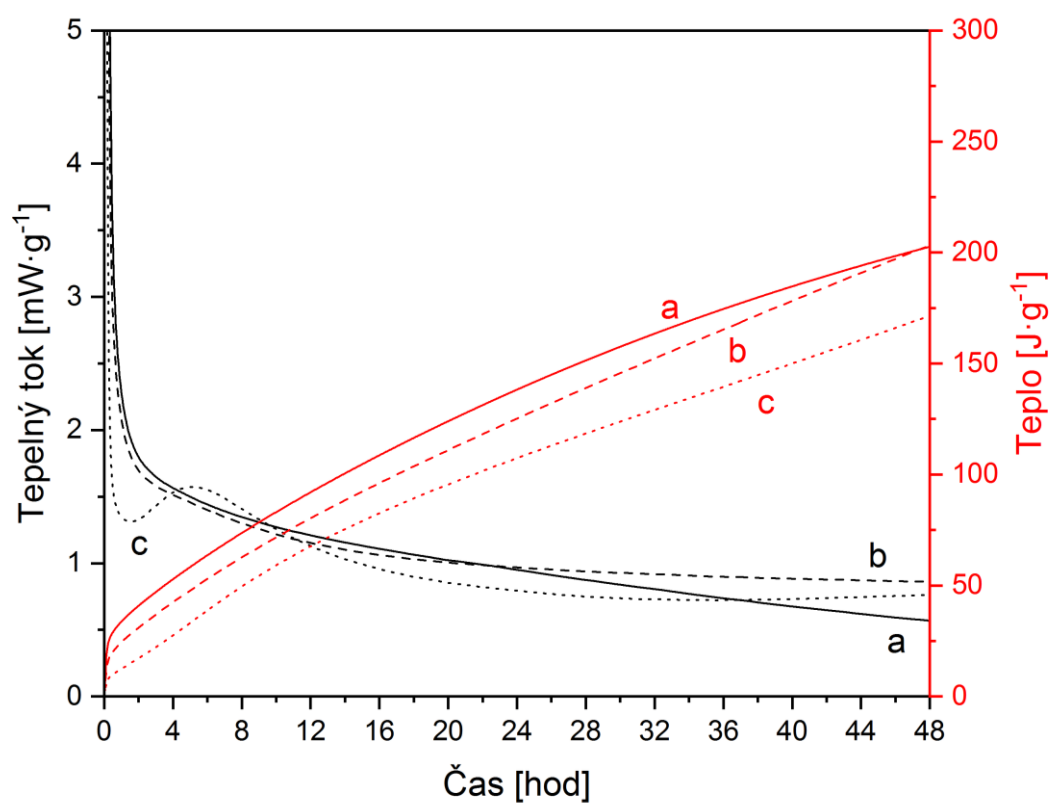
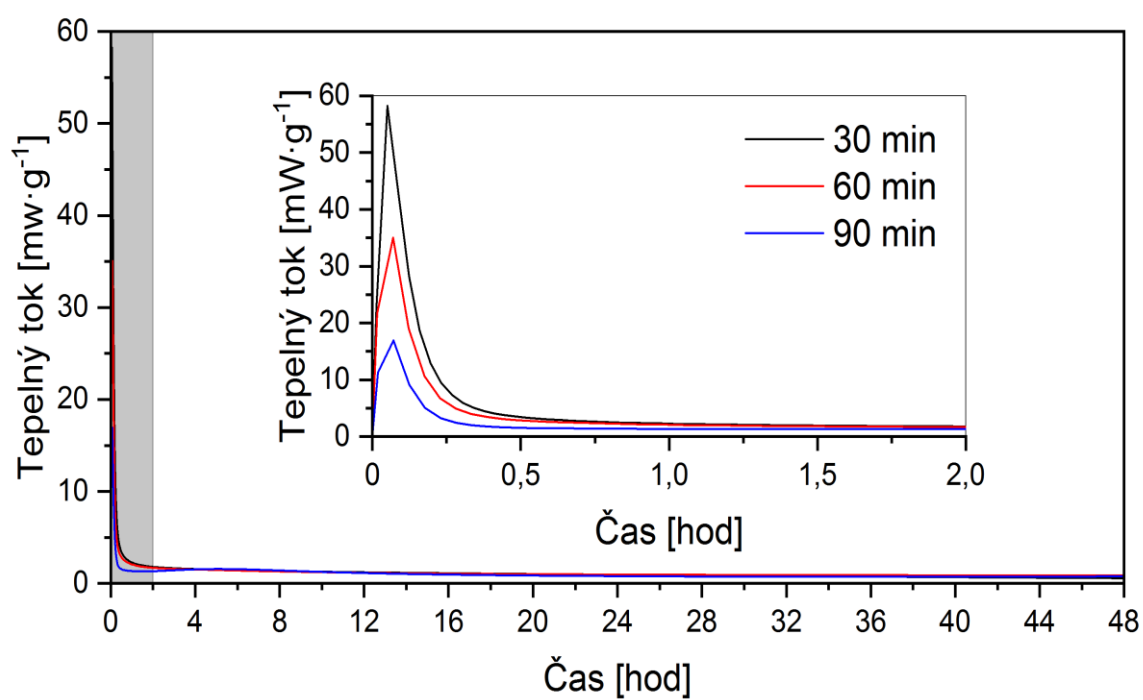
Obr. 97 demonstruje průběh reakcí po smísení suroviny H70 kalcinované při 700 °C, s vodným roztokem KOH, kdy došlo, v porovnání se smísením téže suroviny s roztokem obsahujícím ekvimolární množství NaOH, k méně intenzivní reakci, což se projevilo nižším množstvím vyvinutého tepla v prvních 48 hod. To koresponduje se skutečností, že NaOH je díky menšímu atomovému poloměru kationtu Na^+ reaktivnější než KOH [93], [94]. Rovněž byl oproti případu s NaOH pozorován u vzorku mletého po dobu 90 min nízký široký pík odpovídající tvorbě a kondenzaci polymerního gelu, přičemž na kalorimetrické křivce byl pozorován ještě třetí pík s vrcholem v čase asi 75 hod.

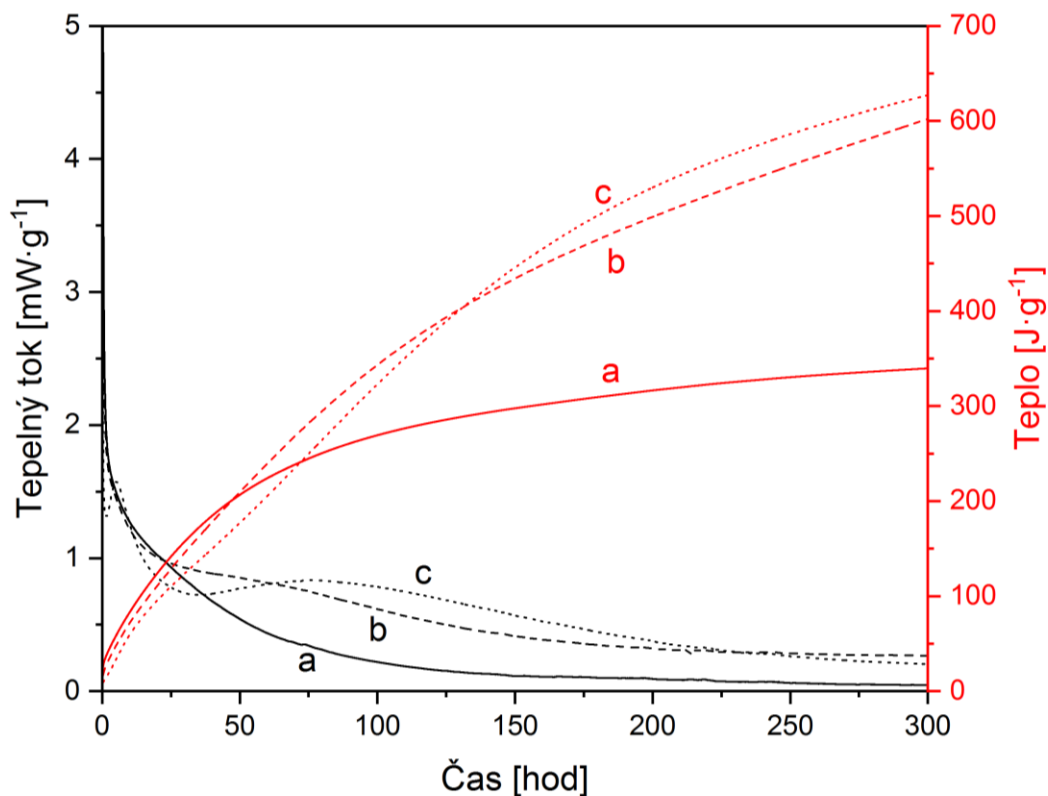




Obr. 97 Reaktivita mechanochemicky upravené mastkové suroviny H70 kalcinované při 700 °C v prostředí KOH (surovina aktivovaná po dobu a) 30 min; b) 60 min; c) 90 min)

U vzorků připravených ze suroviny KT1 bylo pozorováno snížení píku počátečního rozpouštění (viz Obr. 98), celkové množství uvolněného tepla za 48 hod se však u vzorků mletých po dobu 60 min a 90 min zvýšilo. To lze přisoudit dřívější, méně pozvolné tvorbě polymerních gelů, která se projevila přítomností píků začínajících v čase cca 2 hod (vzorek aktivovaný po dobu 30 min) a posouvajících se s rostoucí dobou mletí směrem k pozdějším časům od zahájení reakce.

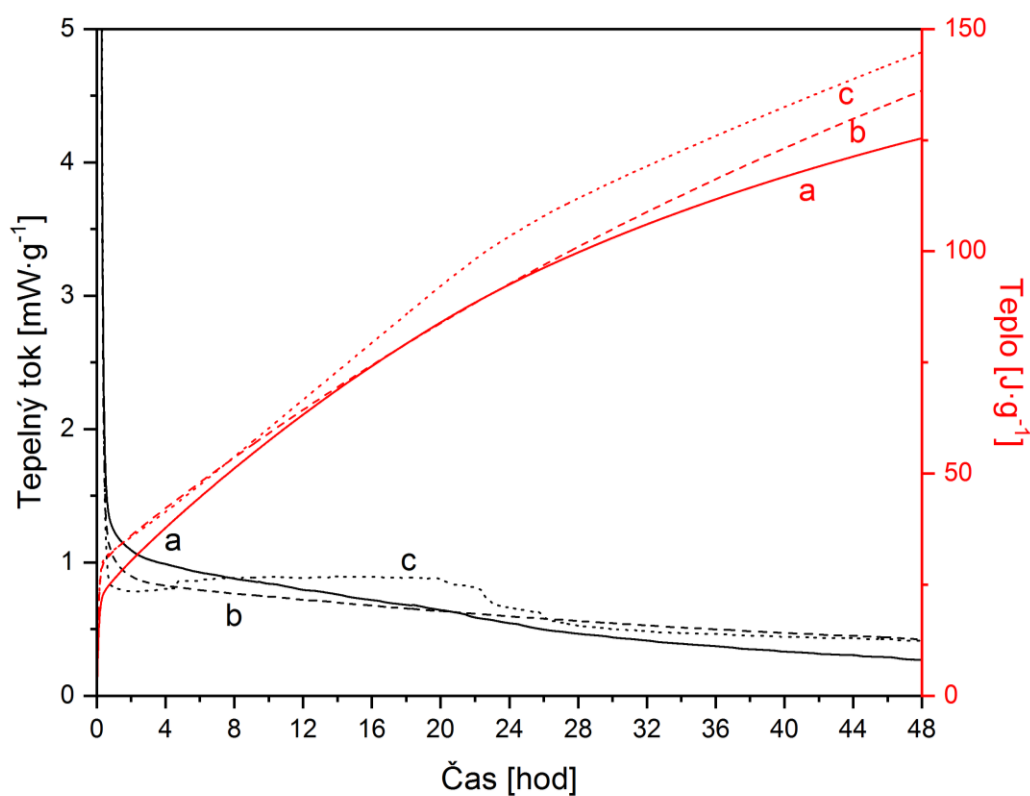
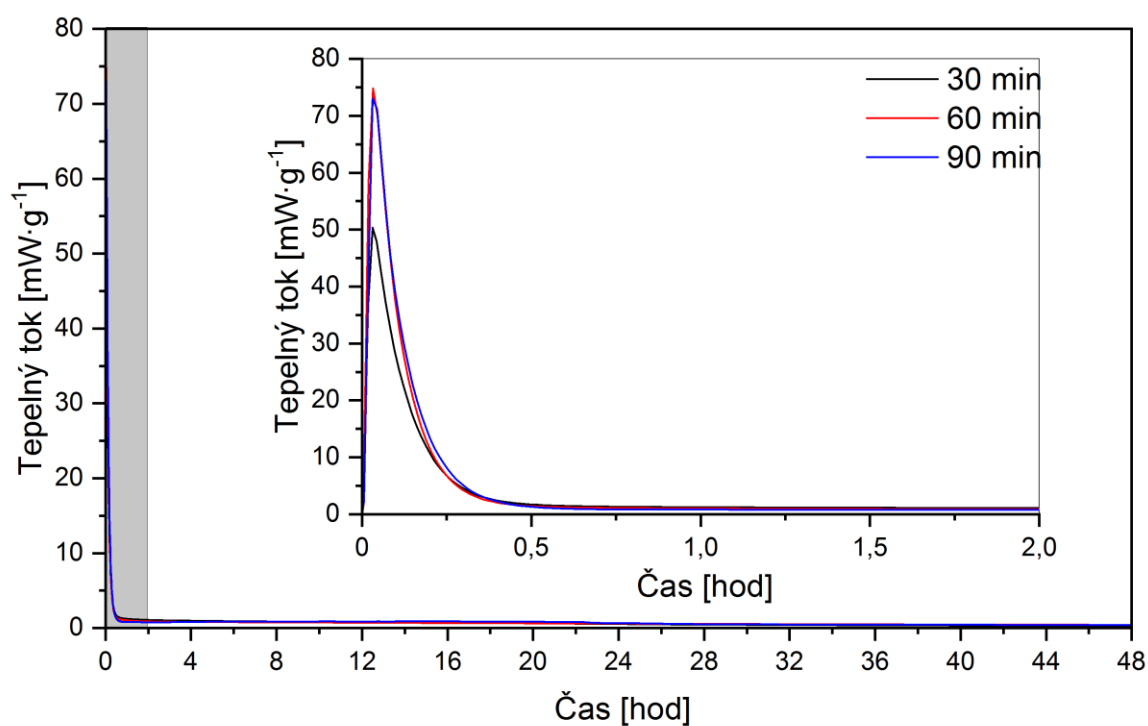




Obr. 98 Reaktivita mechanochemicky upravené mastkové suroviny KT1 kalcinované při 700 °C v prostředí KOH (surovina aktivovaná po dobu a) 30 min; b) 60 min; c) 90 min) ·

5.3.1.3 *Reakce s Na_2CO_3*

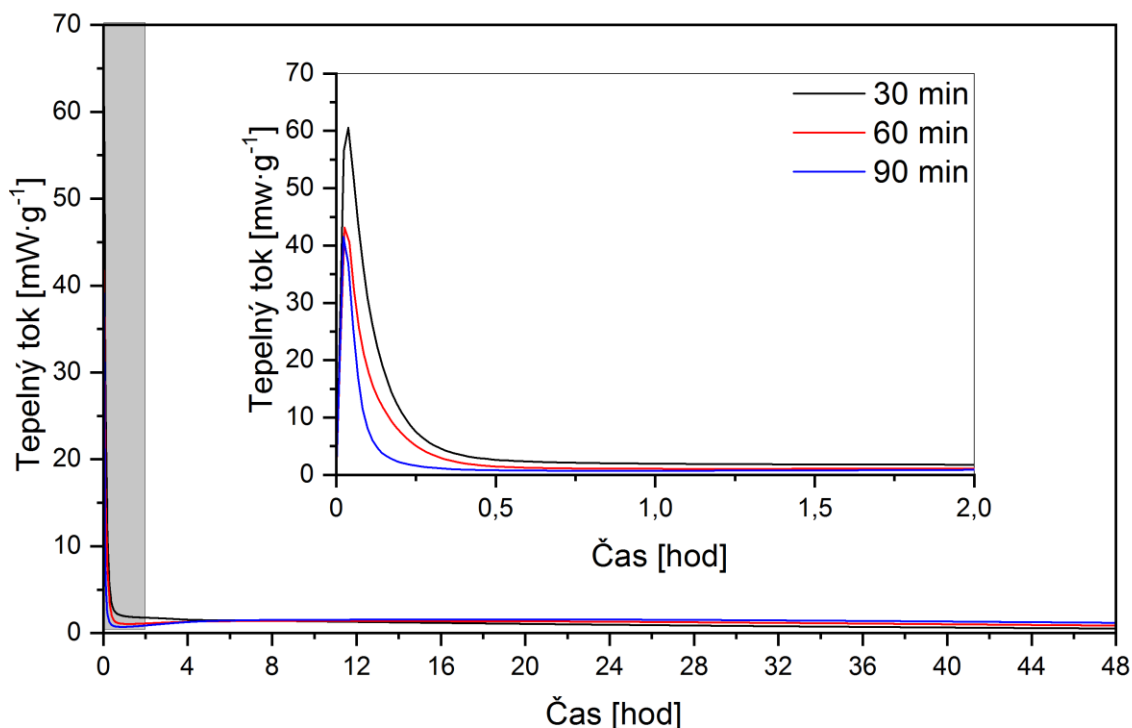
Z křivek na Obr. 99 lze vidět, že v prostředí uhličitanu sodného reaguje metamastek připravený ze suroviny H70 daleko méně intenzivně než v prostředí obou hydroxidů. Uhličitany jsou obecně slabší aktivátory než hydroxidy, což se v tomto případě projevilo nižším množstvím tepla vyvinutého za 48 hod. Navíc nelze vyloučit, že uhličitanové anionty mohou reagovat s hořečnatými ionty přítomnými v mastkové surovině za vzniku nereaktivních molekul uhličitanu hořečnatého.

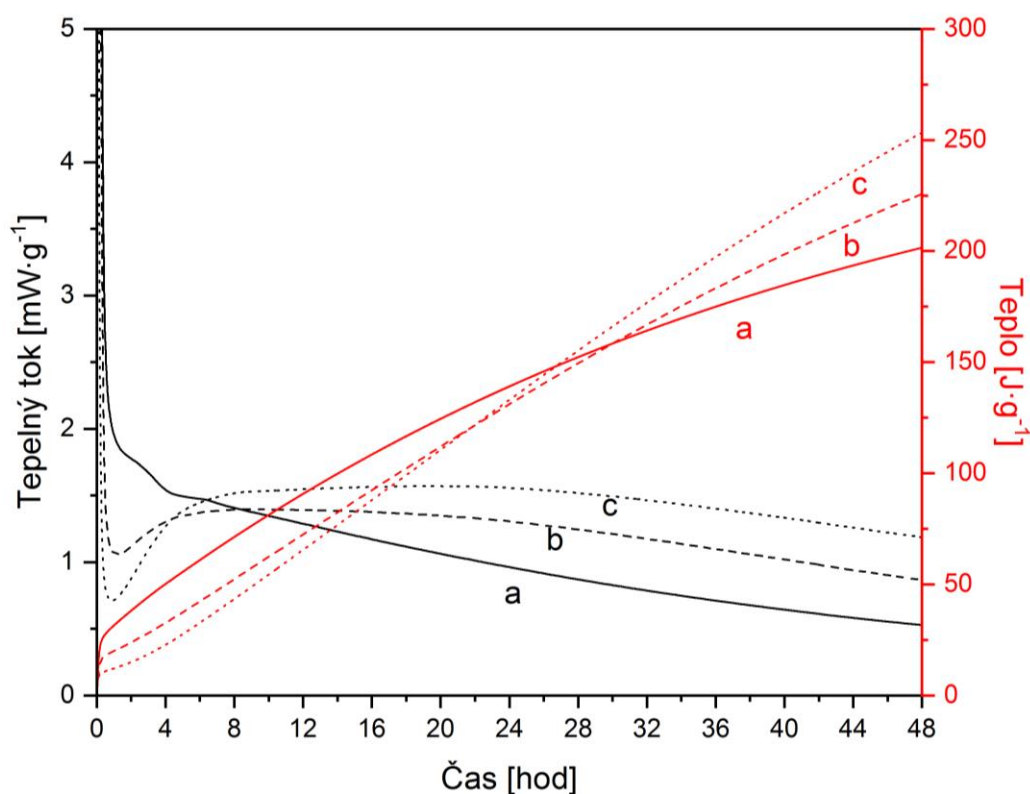


Obr. 99 Reaktivita mechanochemicky upravené mastkové suroviny H70 kalcinované při 700 °C v prostředí Na_2CO_3 (surovina aktivovaná po dobu a) 30 min; b) 60 min; c) 90 min)

5.3.1.4 *Reakce se sodným vodním sklem*

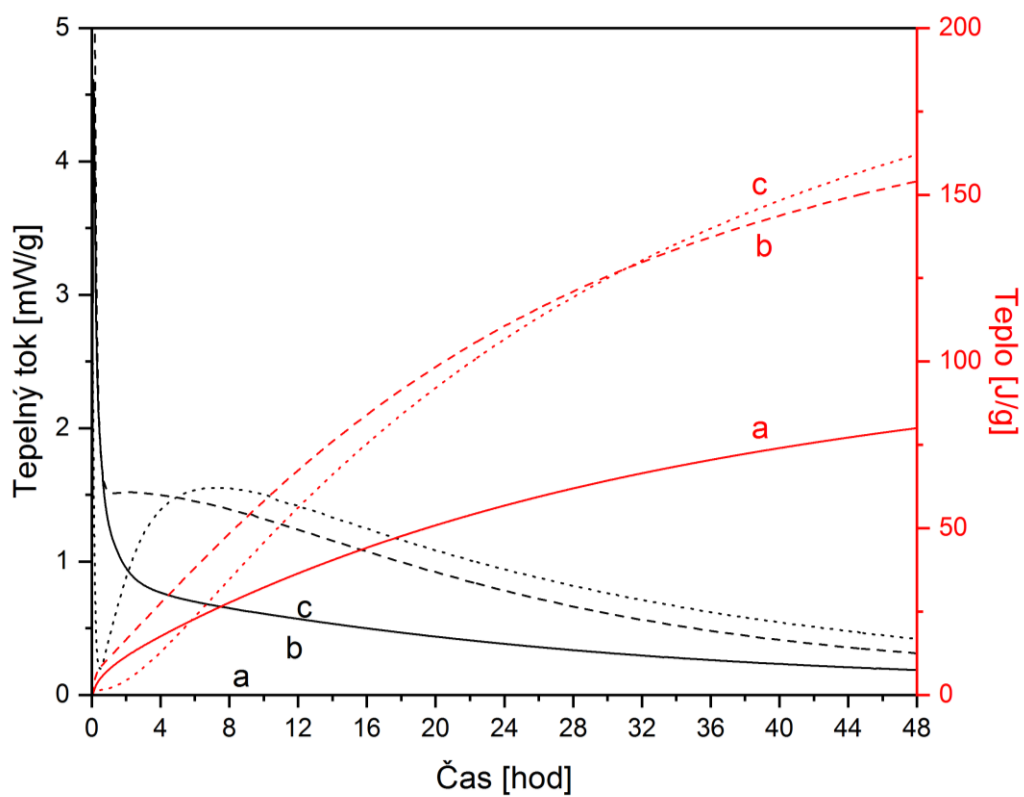
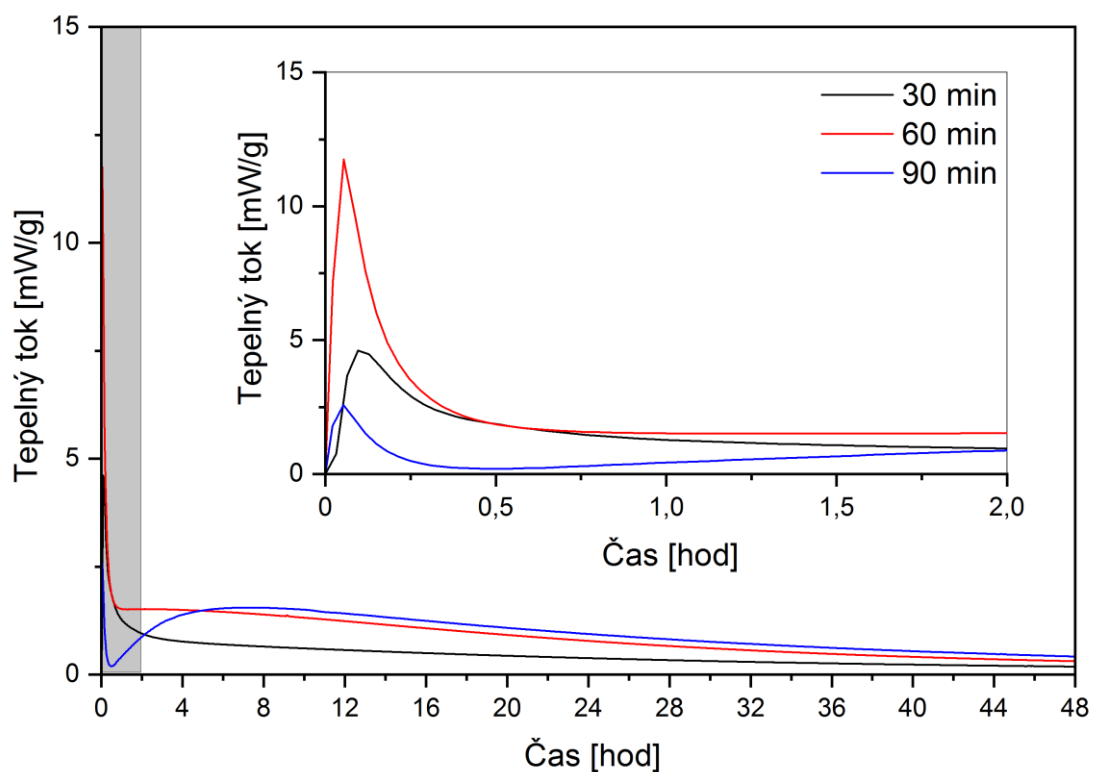
V porovnání s hydroxidem sodným můžeme u křivek hydratace metamastku, připraveného ze suroviny H70 a kalcinovaného při 700 °C (Obr. 100), v prostředí sodného vodního skla pozorovat vyšší intenzitu píku počátečního rozpouštění suroviny v roztoku aktivátoru, dále lze pozorovat velmi nízký a široký pík tvorby produktů alkalické aktivace. Množství tepla vyvinutého po 48 hod bylo (s výjimkou vzorku mletého po dobu 90 min) mírně nižší než v případě reakce s NaOH, nicméně směrnice křivek hydratace v daném čase byla u vodního skla vyšší. Lze tedy usuzovat, že alkalická aktivace metamastku připraveného ze suroviny H70 má pozvolnější průběh a uvolní se během ní více reakčního tepla.





Obr. 100 Reaktivita mechanochemicky upravené mastkové suroviny H70 kalcinované při 700 °C v prostředí sodného vodního skla (surovina aktivovaná po dobu a) 30 min; b) 60 min; c) 90 min)

Oproti tomu, vzorky připravené ze suroviny KT1 nereagovaly v prostředí sodného vodního skla tak ochotně. Reaktivita těchto vzorků se sodným vodním sklem byla nejenom znatelně nižší v porovnání s reaktivitou vzorků připravených ze suroviny H70 v témže prostředí, ale navíc lze porovnáním diagramů na Obr. 94 a Obr. 101 pozorovat, že v prostředí sodného vodního skla reaguje vzorek připravený ze suroviny KT1 méně ochotně než v prostředí 50% roztoku NaOH. V tomto případě se mohla projevit reaktivita křemičitanů se vzorky kalcinovanými nad 700 °C.

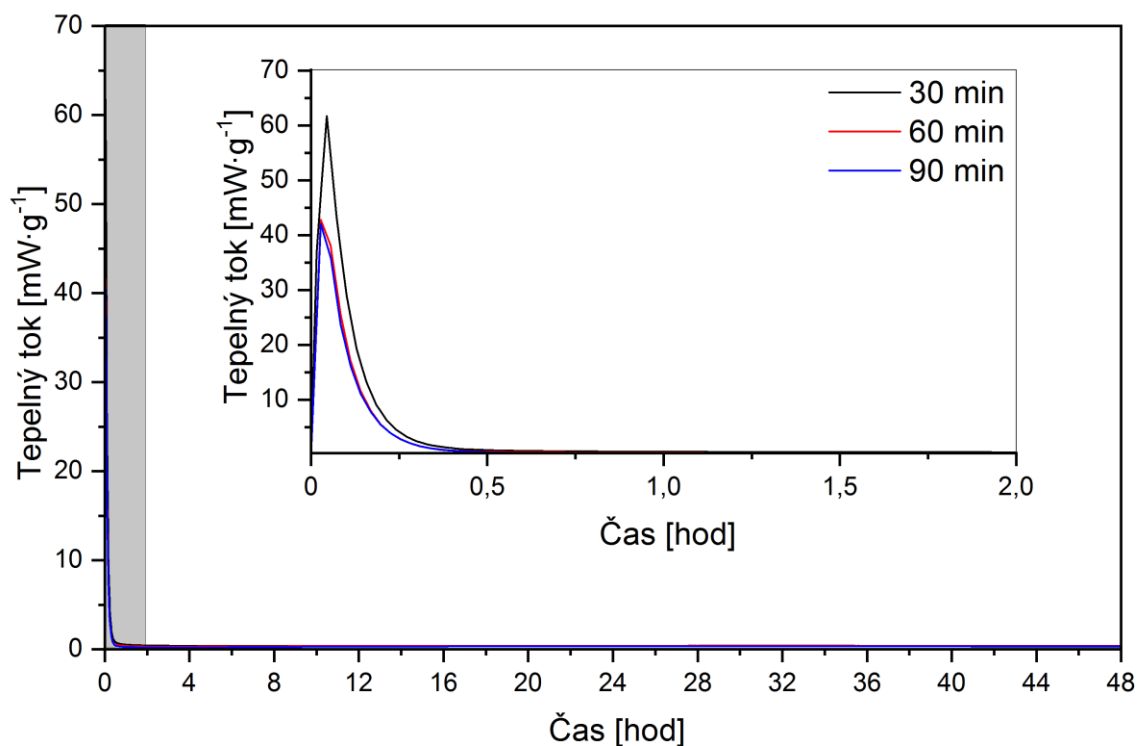


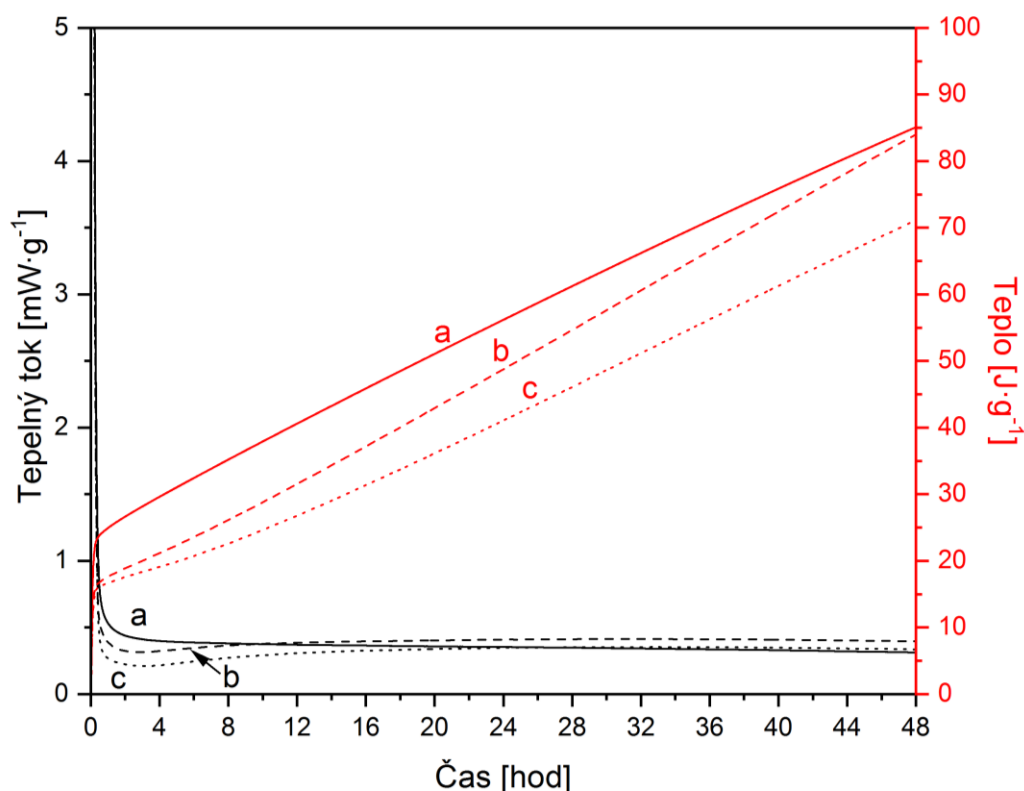
Obr. 101 Reaktivita mechanochemicky upravené mastkové suroviny KT1 kalcinované při 700 °C v prostředí sodného vodního skla (surovina aktivovaná po dobu a) 30 min; b) 60 min; c) 90 min)

5.3.1.5 Reakce s Ca(OH)_2

Sledování průběhu reakce připravených vzorků metamastku ve vodné suspenzi Ca(OH)_2 bylo motivováno možností využití metamastku jako pucolánové příměsi do Portlandského cementu.

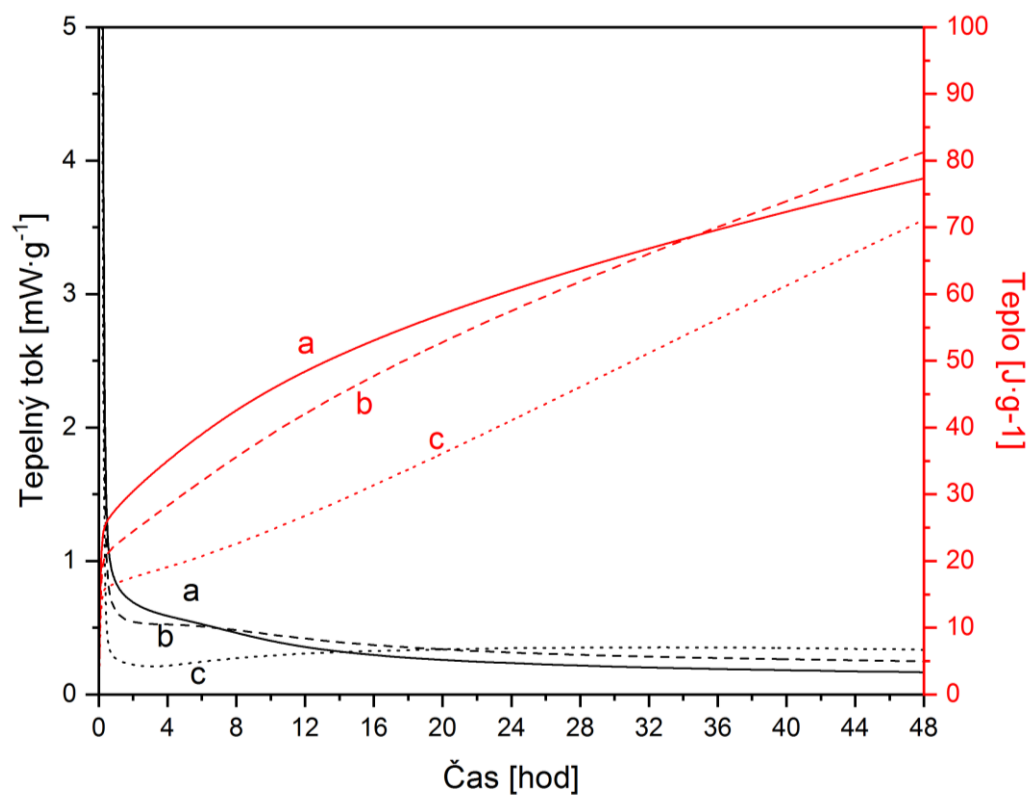
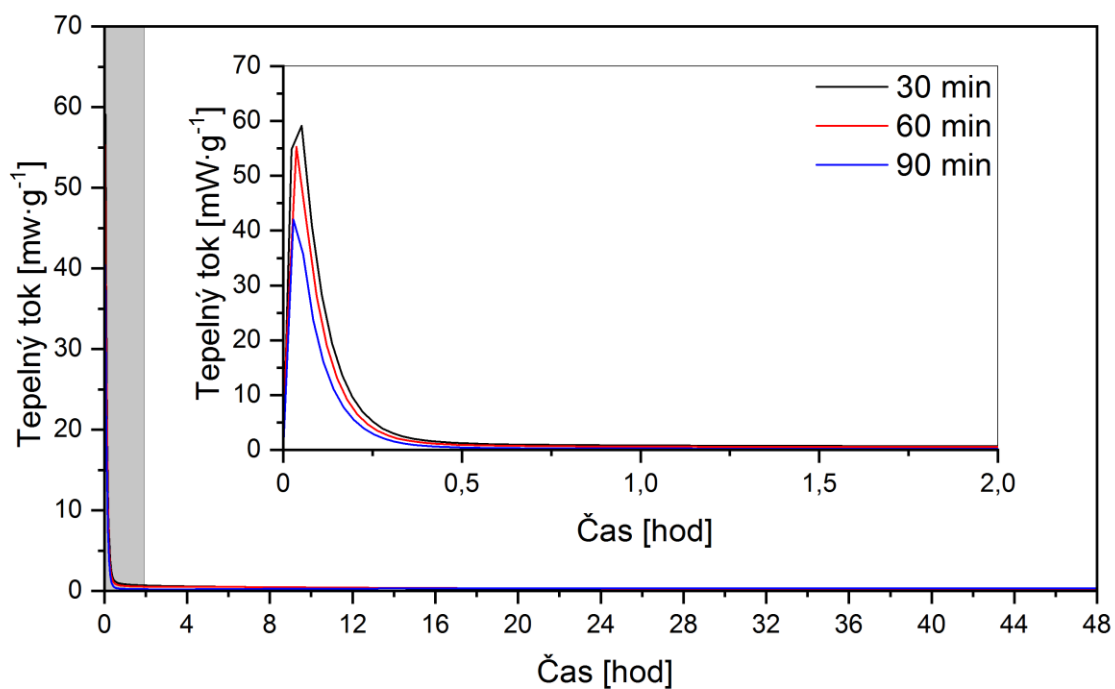
Obr. 102 ukazuje průběh hydratace a vývin tepla po smísení metamastku H70 s vodnou suspenzí Ca(OH)_2 . Z diagramů je patrné, že v prostředí Ca(OH)_2 metamastek nikterak významně nereaguje a od žádného ze tří vzorků připravených ze suroviny H70 nelze očekávat značnou pucolánovou aktivitu. Ca(OH)_2 je zřejmě příliš slabá zásada na to, aby se v ní metamastek ve větší míře rozpouštěl.





Obr. 102 Reaktivita mechanochemicky upravené maskové suroviny H70 kalcinované při 700 °C v prostředí $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (surovina aktivovaná po dobu a) 30 min; b) 60 min; c) 90 min)

Z Obr. 103 je patrné, že reaktivita metamastku připraveného z maskové suroviny KT1, je nižší než v případě metamastku H70. Lze to přisuzovat jistému obsahu hlinitých iontů, které byly původně zabudovány ve struktuře klinochlorové fáze suroviny H70 a mohly tak mírně navýšit pucolánovou aktivitu připraveného vzorku. Na nižší pucolánovou aktivitu vzorku tvořeného prakticky pouze hořečnatými a křemičitými jednotkami poukazuje nejen nižší množství vyvinutého tepla za 48 hod, ale také viditelně nižší směrnice hydratačních křivek.



Obr. 103 Reaktivita mechanochemicky upravené mastkové suroviny KT1 kalcinované při 700 °C v prostředí Ca(OH)_2 (surovina aktivovaná po dobu a) 30 min; b) 60 min; c) 90 min)

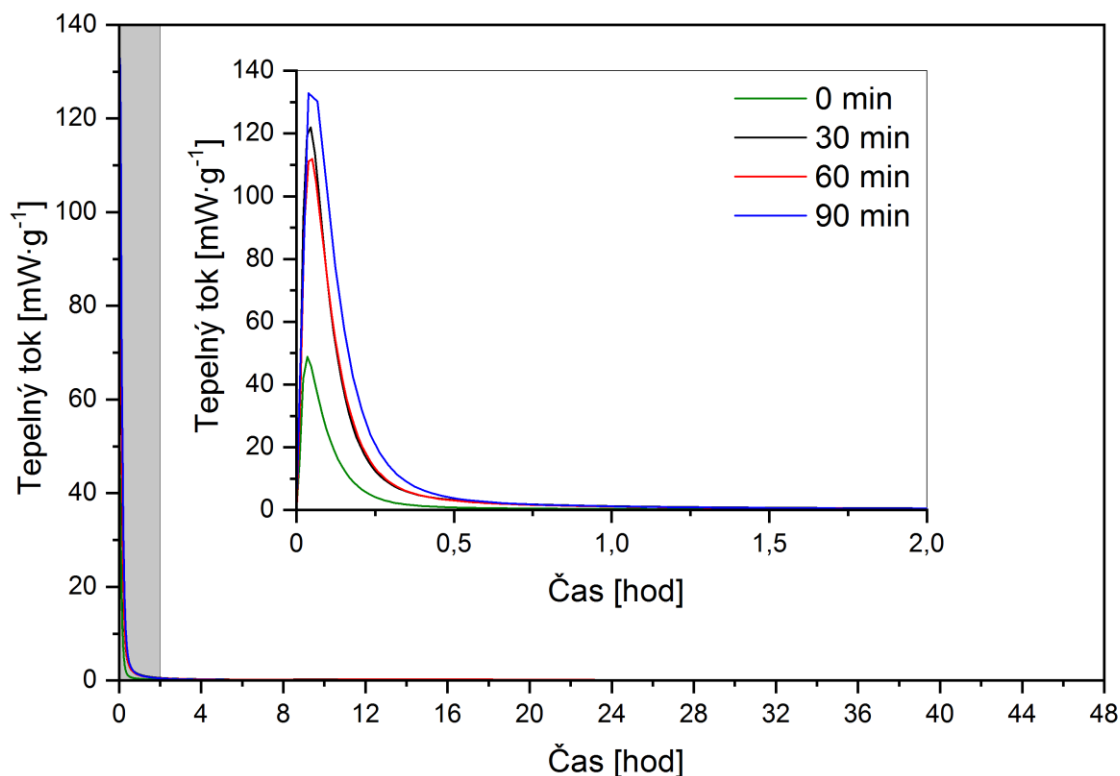
5.3.2 Reaktivita v kyselém prostředí

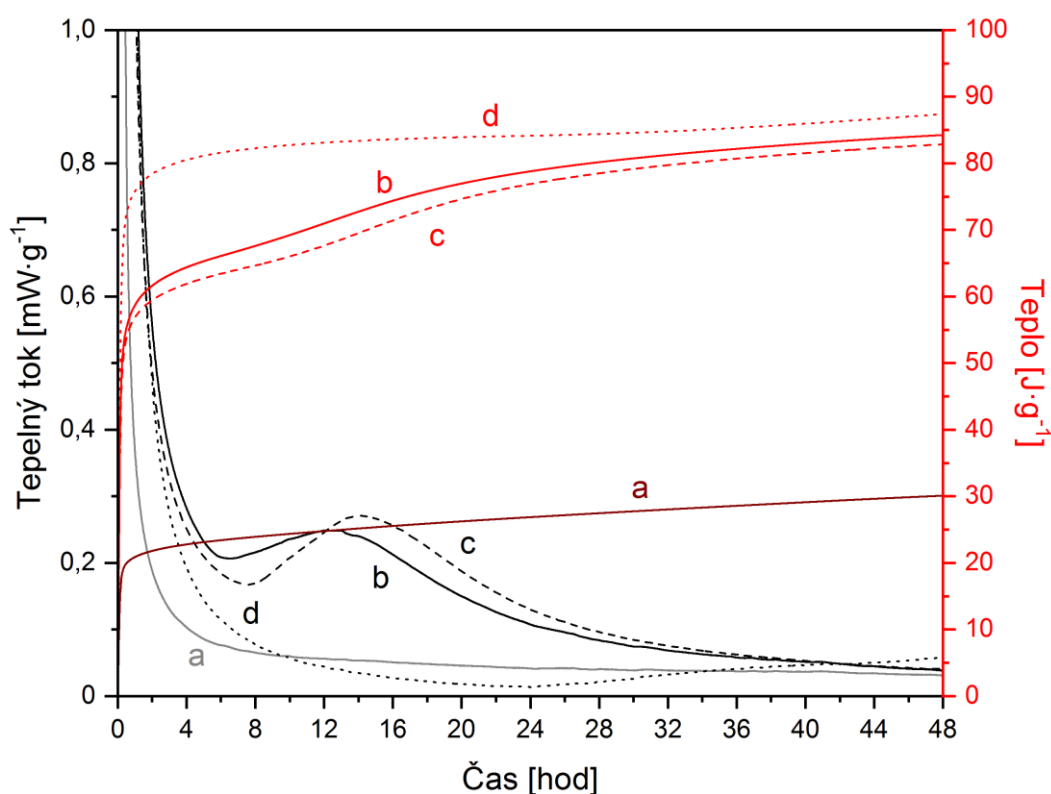
Kvůli poměrně značnému počátečnímu vývinu tepla metamastku v prostředí H_3PO_4 musel být nakonec pro účely sledování průběhu hydratace a vývinu reakčního tepla na izotermickém kalorimetru použit velmi zředěný roztok o koncentraci $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

5.3.2.1 Reakce s H_3PO_4

Z grafů na Obr. 104 lze vypožorovat, že již v prostředí značně zředěné kyseliny fosforečné dochází k poměrně intenzivnímu vývinu tepla po vmísení metamastku připraveného ze suroviny H70. Nejnížší počáteční vývin tepla měl nemletý vzorek, který byl pouze kalcinován, nejvyšší intenzita píku počátečního rozpouštění byla naopak pozorována u vzorku mletého po dobu 30 min. U vzorků mletých po dobu 30 a 60 min byl na kalorimetrické křivce pozorován pík s vrcholem po asi 14 hod, příslušející patrně tvorbě kondenzačních produktů, zatímco u vzorku mletého po dobu 90 min byl tento pík výrazně oddálen a jeho vrchol zřejmě nastal až po několika dnech. Celkové vyvinuté teplo však přesto bylo u tohoto vzorku nejvyšší, dokonce již po časovém úseku 48 hod.

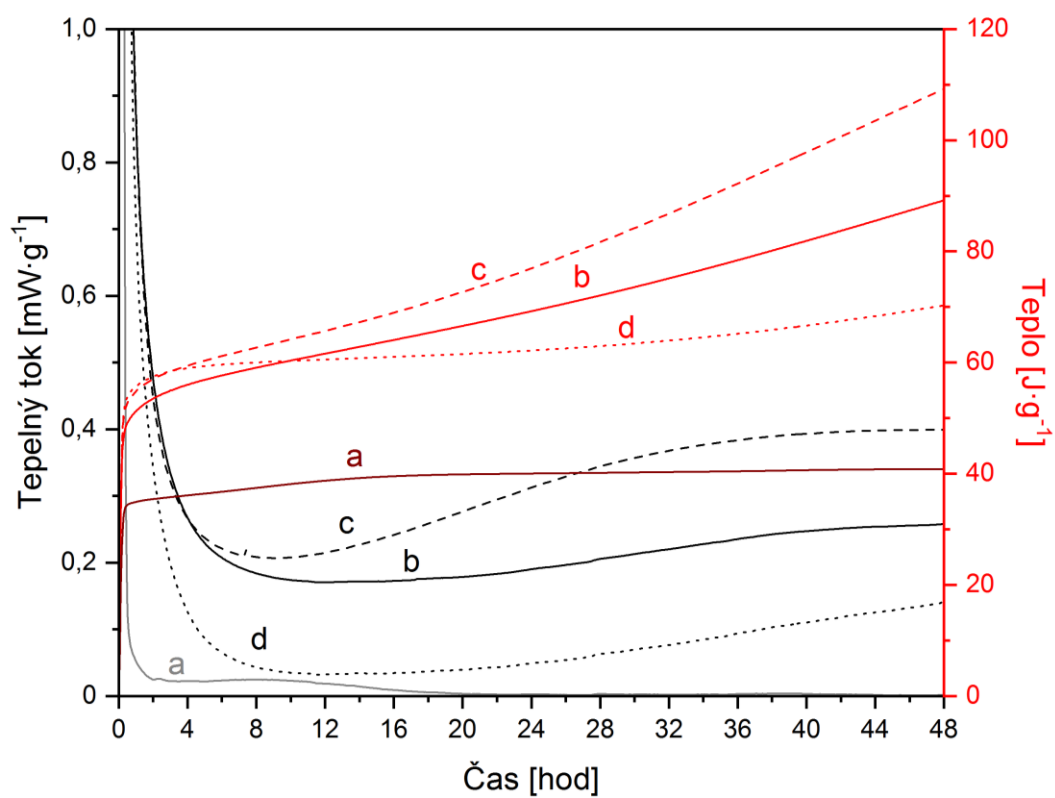
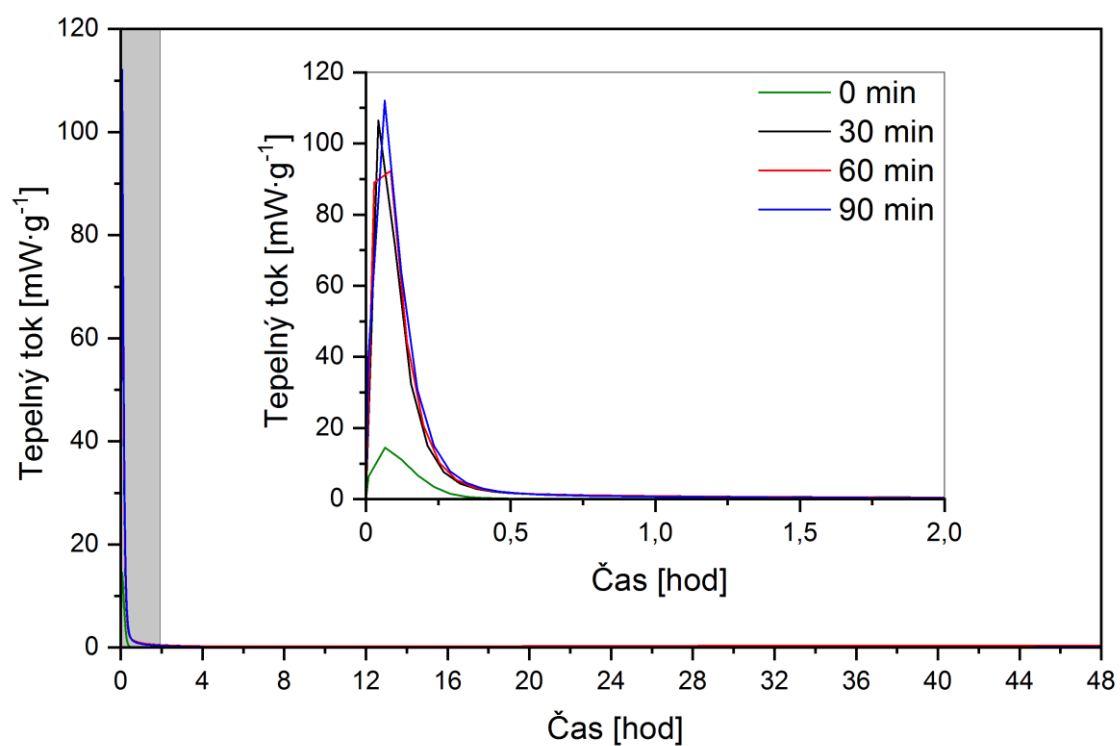
Hlavním produktem hydratace hořečnatých specií byl pravděpodobně dihydrogen fosforečnan hořečnatý ve formě dihydrátu nebo tetrahydrátu. V menším množství mohly rovněž vznika newberyit (trihdrát hydrogenfosforečnanu hořečnatého) a haysit (monohdrát nebo dihydrát hydrogenfosforečnanu hořečnatého). [95] Reakcí specií obsahujících hlinité ionty (vzniklých mechanochemickou destrukcí klinochloru) mohly teoreticky vznikat produkty obdobné produktům reakce metakaolinu s kyselinou fosforečnou – auguelit ($\text{Al}_2\text{PO}_4(\text{OH})_3$) a fosforečnan hlinitý. [96],[97]

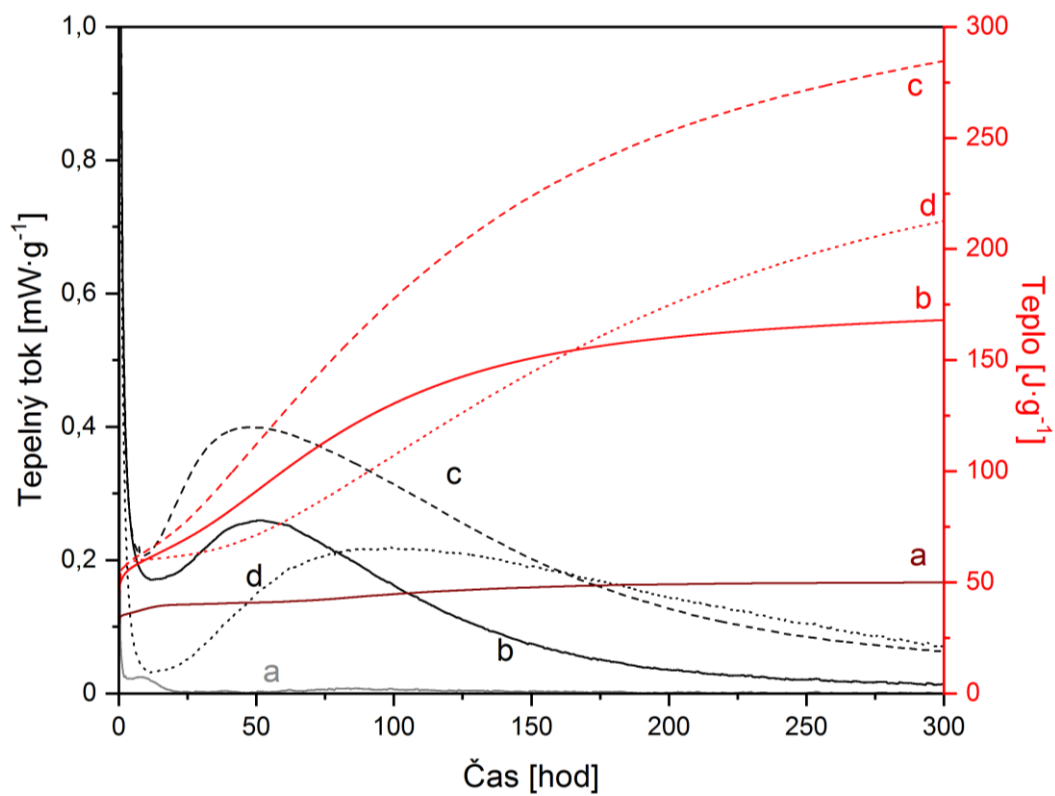




Obr. 104 Reaktivita mechanochemicky upravené mastkové suroviny H70 kalcinované při 700 °C v prostředí H_3PO_4 (surovina aktivovaná po dobu a) 0 min; b) 30 min; c) 60 min; d) 90 min)

Reakce mechanochemicky aktivované suroviny KT1, kalcinované při 700 °C, probíhala výrazně pozvolněji než v případě suroviny H70 (viz grafy na Obr. 105). Vrcholy píků kondenzace metamastku v prostředí 0,5 M H_3PO_4 nastaly až po cca 50 hod (surovina připravená mletím po dobu 30 a 60 min), u suroviny mleté po dobu 90 min dokonce až po cca 100 hod. Rovněž teplo vyvinuté po 48 hod bylo o něco vyšší než v případě suroviny H70 (s výjimkou vzorku mletého po dobu 90 min s ohledem na již výše zmíněný velmi pozvolný vývoj reakčního tepla). Vzhledem k nízkému obsahu hliníku a vyššímu obsahu vápníku v surovině v porovnání s předcházejícím případem lze mezi reakčními produkty očekávat monetit (CaHPO_4) namísto fosforečnanu hlinitého a augelitu. [96], [97]





Obr. 105 Reaktivita mechanochemicky upravené mastkové suroviny KT1 kalcinované při 700 °C v prostředí H_3PO_4 (surovina aktivovaná po dobu a) 0 min; b) 30 min; c) 60 min; d) 90 min)

6 ZÁVĚR

V rámci práce byly studovány možnosti přípravy metamastku, jakožto rentgen-amorfni delaminované a dehydroxylované mastkové fáze, a také byly na laboratorní úrovni ozkoušeny některé možnosti jeho následného uplatnění v technologiích anorganických pojiv. Kvůli nemožnosti přípravy této fáze prostou tepelnou dehydroxylací z důvodu okamžité rekrystalizace produktu na enstatit bylo nutné postupovat ve dvou krocích – provést delaminaci a dehydroxylaci suroviny prostřednictvím tzv. mechanochemické aktivace, v tomto případě mletí ve vhodném vysokoenergetickém mlecím zařízení, a následné kalcinace připravené suroviny, při níž byla odejmuta většina molekul vody vzniklých během výše zmíněné mechanochemické aktivace. V práci byly studovány dvě suroviny o odlišném chemickém i fázovém složení – chloritická mastková surovina H70 se zvýšeným obsahem Al_2O_3 , sestávající převážně z fází klinochloru, mastku a částečně i křemene a využívaná hlavně v keramických technologiích, a dolomitická mastková surovina KT1 o výrazně vyšším obsahu mastkové fáze, doprovázené fázemi dolomitu a magnezitu, využívaná např. jako plnivo v průmyslu barev a laků, papírenském průmyslu nebo při výrobě umělých hmot. Možnost uplatnění připraveného metamastku byla pozorována prostřednictvím sledování reaktivity v roztocích alkalických aktivátorů (NaOH , KOH , Na_2CO_3 , sodné vodní sklo), v suspenzi hydroxidu vápenatého a v roztoku kyseliny fosforečné.

Pro účely studia vlivu aplikované mechanické energie na strukturu, morfologii a vlastnosti mastkové suroviny H70, byla zvolena dvě různá mlecí zařízení – vibrační mlýn VM4 a promíchávaný mlýn Netzsch Attritor. Mastková surovina KT1 byla aktivována pouze v attritoru. Z výsledků XRD analýz vyplynulo, že postup, při němž bylo aktivováno 100 g suroviny v attritoru vykazoval nižší účinnost aktivace s ohledem na úbytek krystalinity produktu po 10 min mletí, nicméně při dlouhodobějším zpracování byla tato technologie o něco účinnější než mechanochemická aktivace 25 g téže suroviny ve vibračním mlýně. Z přítomných fází docházelo vlivem mechanochemického působení nejnáze k rozkladu fáze mastkové, poměrně ochotně byla rozbíjena i struktura fáze klinochlorové. Naopak zcela odolná byla fáze křemene díky stabilnější, prostorové síti tetraedrů. Štěpení vazeb obou hlavních fylosilikátových fází suroviny H70 probíhalo snáze v attritoru. Z FTIR-ATR analýzy vyplynulo, že nejnáze se ze sledovaných vazeb štěpily vazby Mg-OH přítomné jak v mastkové, tak i v klinochlorové fázi. Již od úvodních minut mletí docházelo k rychlejšímu štěpení vazeb při mletí suroviny v attritoru než při mletí ve vibračním mlýně. XPS analýza prokázala, že při mechanochemické aktivaci nedocházelo ke změnám chemických stavů jednotlivých prvků. Z hlediska morfologie docházelo při mechanochemickém zpracování k dezintegraci původně lístkové struktury mastkové suroviny a při delších časech mletí potom k tvorbě neuspořádaných agregátů. V průběhu mletí klesala velikost částic a zvyšoval se měrný povrch suroviny, nicméně vzhledem ke skutečnosti, že měrný povrch byl stanoven pomocí metody BET, docházelo při delších časech mletí v důsledku již zmíněné aglomerace rozemletých částic k poklesu jeho naměřených hodnot. Intenzivnější aglomerace nastávala mezi 30 min a 60 min mechanochemické aktivace. Při zpracování suroviny KT1 bylo dosaženo vyšší hodnoty měrného povrchu po 30 min mletí než tomu bylo u suroviny H70. Dlouhodobé mletí ve vysokoenergetickém mlecím zařízení mělo rovněž výrazný vliv na chování materiálu při tepelném zpracování. Značná mechanická energie, dodaná mlecím zařízením, způsobila dehydroxylaci fylosilikátových fází a za vzniku molekul vody, které byly jak chemicky koordinovány ve struktuře upraveného materiálu, tak i fyzikálně adsorbovány na jeho povrchu. Fyzikálně vázaná voda se projevila na DTA křivkách

přítomností endotermního efektu při zhruba 100 °C. Tento efekt při delších mlecích časech slábl, což indikovalo částečné odpaření takto vzniklé vody již v mlecí komoře, v níž došlo během mletí v důsledku disipace dodané energie ke znatelnému nárůstu teploty. Dehydroxylace fylosilikátových fází v průběhu mletí se projevila i snížením plochy příslušných endotermních efektů, stále se zvyšující množství amorfni fáze v materiálu pak mělo za následek nárůst intenzity exotermního efektu příslušejícího rekrystalizaci materiálu na vysokoteplotní produkty. Orientačním stanovením energie mletí bylo prokázáno, že potřebná množství dodané energie se pohybuje ve stovkách J na gram mastkové suroviny.

Kalcinace suroviny H70 vedla postupně k vymizení klinochlorové i mastkové fáze a jejich rekrystalizaci na vysokoteplotní produkty. Mastek rekrystalizoval na enstatit, klinochlor na enstatit a forsterit, a dolomit pravděpodobně reagoval s molekulami SiO_2 uvolněnými při rozkladu fylosilikátových fází za vzniku diopsidu. K postupné rekrystalizaci mastku na enstatit docházelo i u vzorku KT1, zde obsažený dolomit však v tomto případě přecházel na periklas a volné vápno, které se navíc u vzorků mletých po delší časové intervaly (60 a 90 min) zabudovávalo do struktury vznikajícího enstatitu a nahrazovalo v něm MgO v rozsahu 8,4 %. Velikost částic mechanochemicky upravené suroviny narůstala s teplotou kalcinace zprvu pouze minimálně, nicméně při rekrystalizaci vysokoteplotních produktů docházelo k výraznému zhrubnutí částic metamastku, které je tím intenzivnější, čím jemnější byly částice po mechanochemické aktivaci. Zvyšující se teplota kalcinace také měla za následek odpaření většiny chemicky vázané vody, která zůstala ve struktuře po mechanochemické aktivaci.

Reaktivita připravených vzorků metamastku byla značně závislá jak na způsobu přípravy vzorku (doba mechanochemické aktivace, teplota kalcinace), tak i na síle použité zásady. Obecně lze říci, že u vzorků, u kterých při kalcinaci nenastala krystalizace vysokoteplotních produktů, roste reaktivita s rostoucí dobou mletí. U vzorků kalcinovaných při 800 °C je naopak pozorován opačný trend, neboť při této teplotě již došlo k částečné transformaci amorfniho produktu na vysokoteplotní fáze (převážně enstatit), přičemž účinnost transformace byla tím vyšší, čím menší byla velikost částic suroviny po mechanochemickém zpracování. Z kalorimetrických křivek získaných sledováním reakce připravených vzorků v prostředí 50% roztoku NaOH lze usoudit, že s teplota kalcinace značně ovlivňuje proces alkalické aktivace jak z hlediska vývinu reakčního tepla, tak i s ohledem na samotný průběh procesu; zatímco u nekalcinovaných vzorků došlo patrně pouze k počátečnímu smáčení a postupnému rozpouštění metamastku v hydroxidu, u vzorků kalcinovaných při 700 °C a 750 °C docházelo i k dalším jevům, pravděpodobně se mohlo jednat o zesítní rozpouštěných specií a následnou tvorbu gelu. Jak již bylo zmíněno výše, další zvýšení teploty na 800 °C vedlo k poklesu reaktivity suroviny v důsledku krystalizace vysokoteplotních produktů. Vzorky připravené se suroviny KT1 byly mírně reaktivnější, což by nejspíše způsobeno vyšším zastoupením mastku jakožto suroviny nejsnáze podléhající mechanické deformaci a tím i transformaci na reaktivnější amorfni fázi. Reaktivita vzorků v ostatních použitých alkalických aktivátorech byla nižší, což mohlo být zapříčiněno silou zásady (KOH , Na_2CO_3 , Ca(OH)_2), případně i přítomností některých aniontů a jejich reakce s hořečnatými či křemičitými speciemi připravených vzorků (Na_2CO_3 , sodné vodní sklo). Velmi ochotně reagovaly vzorky metamastku kalcinované při 700 °C v prostředí velmi zředěné kyseliny fosforečné, kde mohlo docházet k tvorbě fosforečnanů hořečnatých a částečně monetitu, v případě vzorku H70 mohl namísto monetitu vznikat augelit.

Další výzkum by mohl být orientován jak na optimalizaci přípravy metamastku, tak i na jeho využití v pojivech a anorganických technologiích. V rámci úvodního kroku přípravy metamastku – mechanochemické aktivace – by bylo možné ozkoušet další typy vysokoenergetických mlýnů (např. planetový mlýn, průmyslové vysokoenergetické mlýny) nebo vliv teploty na průběh mechanochemické aktivace (s využitím attritoru s opláštěnou mlecí komorou, např. attritory ze série 1-S od společnosti Union Process), rovněž by mohl být uskutečněn výzkum realizovatelnosti tohoto procesu v kontinuálním módu namísto vsádkového (attritor, tryskový mlýn). Dále by mohla být provedena optimalizace velikosti mlecích koulí, případně jejich kombinace. U druhého kroku přípravy metamastku, tj. u kalcinace by mohly být ozkoušeny další teploty v rozmezí 700-800 °C, čímž by jednak byla nalezena optimální teplota kalcinace, navíc by bylo možné pečlivěji pozorovat rekrystalizaci produktu na vysokoteplotní fáze. Rovněž by bylo vhodné optimalizovat výdrž na teplotě kalcinace, případně i rychlost náběhu na kalcinační teplotu. Na výsledky získané měřením tepelného toku na izotermickém kalorimetru by bylo možné navázat jednat sledováním vlivu podmínek reakce (teplota, koncentrace aktivátoru) na reaktivitu metamastku, dále přípravou a charakterizací zkušebních těles, zvláště na bázi metamastku aktivovaného hydroxidem sodným a metamastku aktivovaného kyselinou fosforečnou. U připravených těles by bylo zajímavé sledovat jejich strukturu (vznik nových vazeb, případná tvorba nových krystalických fází, jejich mechanické vlastnosti (pevnost v tahu za ohybu, pevnost v tlaku), mikrostruktura), případně i další potenciální užitkové vlastnosti (žáruvzdornost, odolnost vůči vlhkosti, odolnost proti povětrnostním vlivům, odolnost proti pH).

7 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] PTÁČEK, P., T. OPRAVIL, F. ŠOUKAL, J. HAVLICA, J. MÁŠILKO a J. WASSERBAUER. Preparation of dehydroxylated and delaminated talc: Meta-talc. *Ceramics International* [online]. 2013, **39**(8), 9055-9061 [cit. 2016-02-15]. DOI: 10.1016/j.ceramint.2013.04.109. ISSN 02728842. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884213005117>
- [2] Phyllosilicates. *Earth & Environmental Sciences 211 (Mineralogy)* [online]. Tulane University, 2015 [cit. 2016-04-27]. Dostupné z: <http://www.tulane.edu/~sanelson/eens211/phyllosilicates.htm>
- [3] VÁVRA, V. a Z. LOSOS. *Učebnice mineralogie pro bakalářské studium na PřF Masarykovy univerzity* [online]. 2013 [cit. 2015-08-06]. Dostupné z: <http://mineralogie.sci.muni.cz/index.htm>
- [4] SCHAETZL, R. J. a M. L. THOMPSON. *Soils: genesis and geomorphology* [online]. Second edition. New York, NY: Cambridge University Press, 2015 [cit. 2016-12-14]. ISBN 11-070-1693-2. Dostupné z: <https://books.google.cz/books?id=u-BwBwAAQBAJ&pg=PA59&lpg=PA59&dq=phyllosilicates+criteria&source=bl&ots=YiTwabi86J&sig=aZWvhAYOGXRD5SuGR4LyIW1lAXQ&hl=cs&sa=X&ved=0ahUKEwjbu-i5svPQAUCbRQKHTgaAeUQ6AEILzAD#v=onepage&q=phyllosilicates%20criteria&f=false>
- [5] HLAVÁČ, J. *Základy technologie silikátů*. Praha: SNTL/ALFA, 1988.
- [6] GASPARIK, T. *Phase diagrams for geoscientists: an atlas of the earth's interior*. Second edition. New York: Springer, 2014. ISBN 978-146-1457-763.
- [7] REYNARD, B., J. D. BASS a J. M. JACKSON. Rapid identification of steatite–enstatite polymorphs at various temperatures. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2008, **28**(13), 2459-2462 [cit. 2019-04-05]. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.03.009. ISSN 09552219. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221908001477>
- [8] AKASHI, A., Y. NISHIHARA, E. TAKAHASHI, Y. NAKAJIMA, Y. TANGE a K. FUNAKOSHI. Orthoenstatite/clinoenstatite phase transformation in MgSiO₃ at high-pressure and high-temperature determined by in situ X-ray diffraction: Implications for nature of the X discontinuity. *Journal of Geophysical Research* [online]. 2009, **114**(B4), - [cit. 2018-07-25]. DOI: 10.1029/2008JB005894. ISSN 0148-0227. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1029/2008JB005894>
- [9] RASHAD, A. Metakaolin as cementitious material: History, scours, production and composition – A comprehensive overview. *Construction and Building Materials* [online]. Elsevier, 2013, **41**: 303-318 [cit. 2015-11-10]. ISSN 0950-0618. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061812009543>
- [10] POON, C.-S, L LAM, S.C KOU, Y.-L WONG a R. WONG. Rate of pozzolanic reaction of metakaolin in high-performance cement pastes. *Cement and Concrete Research* [online]. 2001, **31**(9), 1301-1306 [cit. 2016-04-27]. DOI: 10.1016/S0008-8846(01)00581-6. ISSN 00088846. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884601005816>

- [11] DING, J.-T. a Z. Li. Effects of metakaolin and silica fume on properties of concrete. *ACI Materials Journal* [online]. 2002, **99**(4), 393-398 [cit. 2016-04-27]. ISSN 0889325X. Dostupné z: <http://www.kaopozz.com/downloadfile/20120503015045.pdf>
- [12] MOULIN, E., P. BLANC a D. SORRENTINO. Influence of key cement chemical parameters on the properties of metakaolin blended cements. *Cement and Concrete Composites* [online]. 2001, **23**(6), 463-469 [cit. 2016-04-27]. DOI: 10.1016/S0958-9465(00)00093-7. ISSN 09589465. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946500000937>
- [13] FROST, R. L., É. MAKÓ, J. KRISTÓF, E. HORVÁTH a J.T. KLOPROGGE. Mechanochemical Treatment of Kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2001, **239**(2), 458-466 [cit. 2016-02-09]. DOI: 10.1006/jcis.2001.7591. ISSN 00219797. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979701975915>
- [14] MURRAY, H. H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science* [online]. 2000, **17**(5-6), 207-221 [cit. 2016-04-27]. DOI: 10.1016/S0169-1317(00)00016-8. ISSN 01691317. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131700000168>
- [15] PTÁČEK, P., F. FRAJKOROVÁ, F. ŠOUKAL a T. OPRAVIL. 2014. Kinetics and mechanism of three stages of thermal transformation of kaolinite to metakaolinite. *Powder Technology* [online]. **264** [cit. 2016-06-08]. DOI: 10.1016/j.powtec.2014.05.047. ISSN 00325910. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032591014005142>
- [16] KRISTÓF, É., A. Z. JUHÁSZ a I. VASSÁNYI. The effect of mechanical treatment on the crystal structure and thermal behavior of kaolinite. *Clays and Clay Minerals* [online]. 1993, **41**(5), 608-612 [cit. 2016-04-27]. Dostupné z: <http://www.clays.org/journal/archive/volume%2041/41-5-608.pdf>
- [17] PIGA, L. Thermogravimetry of a kaolinite-alunite ore. *Thermochimica Acta* [online]. 1995, **265**, 177-187 [cit. 2016-04-27]. DOI: 10.1016/0040-6031(95)02429-6. ISSN 00406031. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0040603195024296>
- [18] DUBOIS, J., M. MURAT, A. AMROUNE, X. CARBONNEAU a R. GARDON. High-temperature transformation in kaolinite: the role of the crystallinity and of the firing atmosphere. *Applied Clay Science* [online]. 1995, **10**(3), 187-198 [cit. 2016-04-27]. DOI: 10.1016/0169-1317(95)00030-8. ISSN 01691317. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0169131795000308>
- [19] BALEK, V. a M. MURAT. The emanation thermal analysis of kaolinite clay minerals. *Thermochimica Acta* [online]. 1996, **282-283**, 385-397 [cit. 2016-04-27]. DOI: 10.1016/0040-6031(96)02886-9. ISSN 00406031. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0040603196028869>
- [20] WILD, S., J.M. KHATIB a A. JONES. Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete. *Cement and Concrete Research* [online]. 1996, **26**(10), 1537-1544 [cit. 2016-04-27]. DOI: 10.1016/0008-8846(96)00148-2. ISSN 00088846. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0040603196028869>
- [21] SHA, W., G.B PEREIRA a A. JONES. Differential scanning calorimetry study of ordinary Portland cement paste containing metakaolin and theoretical approach of metakaolin activity. *Cement and Concrete Research* [online]. 1996, **26**(10), 1537-1544 [cit. 2016-04-27]. DOI: 10.1016/S0958-9465(00)00090-1. ISBN 10.1016/S0958-

- 9465(00)00090-1. ISSN 00088846. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946500000901>
- [22] SHVARZMAN, A, K KOVLER, G.S GRADER a G.E SHTER. The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite. *Cement and Concrete Research* [online]. 2003, **33**(3), 405-416 [cit. 2016-04-27]. DOI: 10.1016/S0008-8846(02)00975-4. ISBN 10.1016/S0958-9465(00)00090-1. ISSN 00088846. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884602009754>
- [23] PTÁČEK, P., D. KUBÁTOVÁ, J. HAVLICA, J. BRANDŠTETR, F. ŠOUKAL a T. OPRAVIL. 2010. Isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite: The thermogravimetric study. *Thermochimica Acta* [online]. **501**(1-2), 24-29 [cit. 2016-06-09]. DOI: 10.1016/j.tca.2009.12.018. ISSN 00406031. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603110000055>
- [24] PERA, J., A. AMROUZ, G.S GRADER a G.E SHTER. Development of Highly Reactive Metakaolin from Paper Sludge. *Cement and Concrete Research* [online]. 2003, **33**(3), 405-416 [cit. 2016-04-27]. DOI: 10.1016/S1065-7355(97)00016-3. ISBN 10.1016/S1065-7355(97)00016-3. ISSN 00088846. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1065735597000163>
- [25] Avanzada horno rotatorio para cemento, lima, refractarios, metakaolin, dióxido de titanio, alúmina, vermiculita, mineral de hierro bolitas. *Alibaba.com en Español: Directorio de Proveedores y Fabricantes Internacionales en Español* [online]. 2015 [cit. 2015-11-23]. Dostupné z: <http://spanish.alibaba.com/product-gs/advanced-rotary-kiln-for-cement-lime-refractories-metakaolin-titanium-dioxide-alumina-vermiculite-iron-ore-pellets-60221821908.html>
- [26] SIDDIQUE, R. a J. KLAUS. Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review. *Applied Clay Science* [online]. Elsevier, 2009, **43**(3-4): 392-400 [cit. 2015-11-06]. ISSN 0169-1317. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131708002706>
- [27] AMBROISE, J., S. MAXIMILIEN, J. PERA a G.E SHTER. Properties of Metakaolin blended cements. *Cement and Concrete Research* [online]. 2003, **33**(3), 405-416 [cit. 2016-04-27]. DOI: 10.1016/1065-7355(94)90007-8. ISBN 10.1016/1065-7355(94)90007-8. ISSN 00088846. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/1065735594900078>
- [28] RASHAD, A. M. a S. R. ZEEDAN. The effect of activator concentration on the residual strength of alkali-activated fly ash pastes subjected to thermal load. *Construction and Building Materials* [online]. 2011, **25**(7), 3098-3107 [cit. 2016-04-14]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2010.12.044. ISSN 09500618. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S095006181000735X>
- [29] DINAKAR, P., P. K. SAHOO a G. SRIRAM. Effect of Metakaolin Content on the Properties of High Strength Concrete. *International Journal of Concrete Structures and Materials* [online]. 2013, **7**(3): 215-223 [cit. 2015-11-30]. DOI: 10.1007/s40069-013-0045-0. ISSN 1976-0485. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s40069-013-0045-0>
- [30] PTÁČEK, P., D. KUBÁTOVÁ, J. HAVLICA, J. BRANDŠTETR, F. ŠOUKAL a T. OPRAVIL. The non-isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by thermogravimetric analysis. *Powder Technology* [online]. 2010, **204**(2-3), 222-227 [cit.

- 2016-04-27]. DOI: 10.1016/j.powtec.2010.08.004. ISSN 00325910. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032591010003967>
- [31] RASHAD, A. Alkali-activated metakaolin: A short guide for civil Engineer – An overview. *Construction and Building Materials* [online]. Elsevier, 2013, **41**: 751-765 [cit. 2015-11-11]. ISSN 0950-0618. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061812009877>
- [32] GRANIZO, M.L. a M.T. BLANCO. Alkaline activation of metakaolin an isothermal conduction calorimetry study. *Journal of Thermal Analysis* [online]. 1998, **52**, 957-965 [cit. 2016-04-27]. Dostupné z: http://download.springer.com/static/pdf/227/art%253A10.1023%252FA%253A1010176321136.pdf?originUrl=http%3A%2F%2Flink.springer.com%2Farticle%2F10.1023%2FA%253A1010176321136&token2=exp=1461754187~acl=%2Fstatic%2Fpdf%2F227%2Fart%25253A10.1023%25252FA%25253A1010176321136.pdf%3ForiginUrl%3Dhttp%253A%252F%252Flink.springer.com%252Farticle%252F10.1023%252FA%253A1010176321136*~hmac=ea4f92ce38822f7cc79e49b48dc7e97f98d0c30b4537e9cf0da1d2efff557417
- [33] BARBOSA, V.F.F, K.J.D MACKENZIE a C. THAUMATURGO. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *International Journal of Inorganic Materials* [online]. 2000, **2**(4): 309-317 [cit. 2015-11-25]. DOI: 10.1016/S1466-6049(00)00041-6. ISSN 14666049. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1466604900000416>
- [34] VASCONCELOS, E., S. FERNANDES, J.L. BARROSO DE AGUIAR a F. PACHECO-TORGAL. Concrete retrofitting using metakaolin geopolymer mortars and CFRP. *Construction and Building Materials* [online]. 2011, **25**(8), 3213-3221 [cit. 2016-04-27]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2011.03.006. ISSN 09500618. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061811000523>
- [35] TCHAKOUTÉ, H. K. a C. H. RÜSCHER. Mechanical and microstructural properties of metakaolin-based geopolymer cements from sodium waterglass and phosphoric acid solution as hardeners: A comparative study. *Applied Clay Science* [online]. 2017, **140**, 81-87 [cit. 2018-01-29]. DOI: 10.1016/j.clay.2017.02.002. ISSN 01691317. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131717300601>
- [36] KHABBOUCHI, M., K. HOSNI, M. MEZNI, C. ZANELLI, M. DOGGY, M. DONDI a E. SRASRA. Interaction of metakaolin-phosphoric acid and their structural evolution at high temperature. *Applied Clay Science* [online]. 2017, **146**, 510-516 [cit. 2018-01-29]. DOI: 10.1016/j.clay.2017.07.006. ISSN 01691317. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131717303010>
- [37] TCHAKOUTÉ, H. K., C. H. RÜSCHER, E. KAMSEU, F. ANDREOLA a C. LEONELLI. Influence of the molar concentration of phosphoric acid solution on the properties of metakaolin-phosphate-based geopolymer cements. *Applied Clay Science* [online]. 2017, **147**, 184-194 [cit. 2018-01-29]. DOI: 10.1016/j.clay.2017.07.036. ISSN 01691317. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016913171730340X>
- [38] BELL, J. L., P. E. DRIEMEYER a W. M. KRIVEN. Formation of Ceramics from Metakaolin-Based Geopolymers. Part II: K-Based Geopolymer. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2009, **92**(3): 607-615 [cit. 2015-11-23]. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02922.x. ISSN 00027820. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1551-2916.2008.02922.x>

- [39] HE, P. a D. JIA. Low-temperature sintered pollucite ceramic from geopolymer precursor using synthetic metakaolin. *Journal of Materials Science* [online]. 2013, **48**(4): 1812-1818 [cit. 2015-11-23]. DOI: 10.1007/s10853-012-6944-7. ISSN 0022-2461. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-012-6944-7>
- [40] NDONGO KOUNOU, G., J. NDI NSAMI, D.P. BELIBI BELIBI, D. KOUOTOU, G.M. TAGNE, D.D. DINA JOH a J. KETCHA MBADCAM. Adsorption of Zinc(II) ions from aqueous solution onto Kaolinite and Metakaolinite. *Der Pharma Chemica* [online]. 2015, **7**(3), 51-58 [cit. 2017-05-25]. ISSN 0975-413X. Dostupné z: <http://www.derpharmachemica.com/pharma-chemica/adsorption-of-zincii-ions-from-aqueous-solution-onto-kaolinite-and-metakaolinite.pdf>
- [41] ESSOMBA, J. S., J. N. NSAMI, P. D. B. BELIBI, G. M. TAGNE a J. K. MBADCAM. Adsorption of cadmium(II) ions from aqueous solution onto kaolinite and metakaolinite. *Pure and Applied Chemical Sciences* [online]. 2014, **2**, 11-30 [cit. 2017-05-25]. DOI: 10.12988/pacs.2014.31017. ISSN 13147633. Dostupné z: <http://www.m-hikari.com/pacs/pacs2014/1-4-2014/31017.html>
- [42] CHENG, T.W., M.L. LEE, M.S. KO, T.H. UENG a S.F. YANG. The heavy metal adsorption characteristics on metakaolin-based geopolymer. *Applied Clay Science* [online]. 2012, **56**, 90-96 [cit. 2017-05-30]. DOI: 10.1016/j.clay.2011.11.027. ISSN 01691317. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131711003930>
- [43] KARA, İ., D. YILMAZER a S. T. AKAR. Metakaolin based geopolymer as an effective adsorbent for adsorption of zinc(II) and nickel(II) ions from aqueous solutions. *Applied Clay Science* [online]. 2017, **139**, 54-63 [cit. 2017-05-30]. DOI: 10.1016/j.clay.2017.01.008. ISSN 01691317. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131717300170>
- [44] FERNÁNDEZ-BERTRAN, J.F. Mechanochemistry: an overview. *Pure Applied Chemistry* [online]. 1999, roč. 71, č. 4, s. 581-586 [cit. 2015-01-12]. Dostupné z: <http://pac.iupac.org/publications/pac/pdf/1999/pdf/7104x0581.pdf>
- [45] FROST, R. L., É. MAKÓ, J. KRISTÓF, E. HORVÁTH a J. T. KLOPROGGE. Modification of Kaolinite Surfaces by Mechanochemical Treatment. *Langmuir* [online]. 2001, **17**(16), 4731-4738 [cit. 2016-02-09]. DOI: 10.1021/la001453k. ISSN 0743-7463. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la001453k>
- [46] MAKÓ, É., FROST R. L., KRISTÓF J. a E. HORVÁTH. The Effect of Quartz Content on the Mechanochemical Activation of Kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2001, **244**(2), 359-364 [cit. 2016-02-09]. DOI: 10.1006/jcis.2001.7953. ISSN 00219797. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979701979536>
- [47] CARMODY, O., J. KRISTÓF, R. L. FROST, É. MAKÓ, J. T. KLOPROGGE a S. KOKOT. A spectroscopic study of mechanochemically activated kaolinite with the aid of chemometrics. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2005, **287**(1), 43-56 [cit. 2016-02-09]. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.01.060. ISSN 00219797. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002197970500069X>
- [48] VIZCAYNO, C., R. CASTELLÓ, I. RANZ a B. CALVO. Some physico-chemical alterations caused by mechanochemical treatments in kaolinites of different structural order. *Thermochimica Acta* [online]. 2005, **428**(1-2), 173-183 [cit. 2016-02-09]. DOI:

- 10.1016/j.tca.2004.11.012. ISSN 00406031. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603104005088>
- [49] HORVÁTH, E., R. L. FROST, É. MAKÓ, J. KRISTÓF a T. CSEH. Thermal treatment of mechanochemically activated kaolinite. *Thermochimica Acta* [online]. 2003, **404**(1-2), 227-234 [cit. 2016-02-09]. DOI: 10.1016/S0040-6031(03)00184-9. ISSN 00406031. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603103001849>
- [50] MILLER, J. G. Prototropy in Kaolinite During Percussive Grinding. *Clays and Clay Minerals* [online]. 1970, **18**(6), 313-323 [cit. 2018-08-16]. DOI: 10.1346/CCMN.1970.0180603. ISSN 0009-8604. Dostupné z: <http://www.clays.org/journal/archive/volume 18/18-6-313.pdf>
- [51] VIZCAYNO, C., R.M. DE GUTIÉRREZ, R. CASTELLO, E. RODRIGUEZ a C.E. GUERRERO. Pozzolan obtained by mechanochemical and thermal treatments of kaolin. *Applied Clay Science* [online]. 2010, **49**(4), 405-413 [cit. 2016-02-09]. DOI: 10.1016/j.clay.2009.09.008. ISSN 01691317. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131709002361>
- [52] MITROVIC, A. a M. ZDUJIC. Mechanochemical treatment of Serbian kaolin clay to obtain high reactive pozzolana. *Journal of the Serbian Chemical Society* [online]. 2013, **78**(4), 579-590 [cit. 2016-02-09]. DOI: 10.2298/JSC120829107M. ISSN 0352-5139. Dostupné z: <http://www.doiserbia.nb.rs/Article.aspx?ID=0352-51391200107M>
- [53] DELLISANTI, F, G VALDRE, M MONDONICO a F. PACHECO-TORGAL. Changes of the main physical and technological properties of talc due to mechanical strain. *Construction and Building Materials* [online]. 2011, **25**(8), 3213-3221 [cit. 2016-04-27]. DOI: 10.1016/j.clay.2008.04.002. ISBN 10.1016/j.clay.2008.04.002. ISSN 09500618. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131708000872>
- [54] MUKHOPADHYAY, T.K., M. DAS, S. GHOSH, S. CHAKRABARTI a S. GHATAK. Microstructure and thermo mechanical properties of a talc doped stoneware composition containing illitic clay. *Ceramics International* [online]. 2003, **29**(5), 587-597 [cit. 2016-04-27]. DOI: 10.1016/S0272-8842(02)00206-7. ISBN 10.1016/j.clay.2008.04.002. ISSN 02728842. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884202002067>
- [55] PÉREZ-MAQUEDA, L.A., A. DAS, J.L. PÉREZ-RODRÍGUEZ, S. CHAKRABARTI a S. GHATAK. Preparation of submicron talc particles by sonication. *Applied Clay Science* [online]. 2005, **28**(1-4), 245-255 [cit. 2016-04-27]. DOI: 10.1016/j.clay.2004.01.012. ISBN 10.1016/j.clay.2008.04.002. ISSN 01691317. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131704000742>
- [56] MACKENZIE, K.J.D., R.H. MEINHOLD, J.L. PÉREZ-RODRÍGUEZ, S. CHAKRABARTI a S. GHATAK. The thermal reactions of talc studied by ²⁹Si and ²⁵Mg MAS NMR. *Applied Clay Science* [online]. 2005, **28**(1-4), 245-255 [cit. 2016-04-27]. DOI: 10.1016/0040-6031(94)80219-X. ISBN 10.1016/0040-6031(94)80219-X. ISSN 01691317. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/004060319480219X>
- [57] BURDUKOVA, E., M. BECKER, D.J. BRADSHAW, J.S. LASKOWSKI a S. GHATAK. Presence of negative charge on the basal planes of New York talc. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2007, **315**(1), 337-342 [cit. 2016-04-27]. DOI: 10.1016/j.jcis.2007.06.067. ISBN 10.1016/0040-6031(94)80219-X. ISSN 00219797. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979707009320>

- [58] FLAMENT, M.-P., P. LETERME, M. BIZI, G. BAUDET a A. GAYOT. Study of talcs as antisticking agents in the production of tablets. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* [online]. 2002, **17**(4-5), 239-245 [cit. 2016-04-27]. DOI: 10.1016/S0928-0987(02)00217-8. ISBN 10.1016/0040-6031(94)80219-X. ISSN 09280987. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928098702002178>
- [59] YANG, H., C. DU, Y. HU, S. JIN, W. YANG, A. TANG a E.G. AVVAKUMOV. Preparation of porous material from talc by mechanochemical treatment and subsequent leaching. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* [online]. 2002, **17**(4-5), 239-245 [cit. 2016-04-27]. DOI: 10.1016/j.clay.2005.10.015. ISBN 10.1016/j.clay.2005.10.015. ISSN 09280987. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131705001493>
- [60] KANO, J., M. MIYAZAKI, F. SAITO, S. JIN, W. YANG, A. TANG a E.G. AVVAKUMOV. Ball mill simulation and powder characteristics of ground talc in various types of mill. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* [online]. 2002, **17**(4-5), 239-245 [cit. 2016-04-27]. DOI: 10.1163/156855200750172204. ISBN 10.1163/156855200750172204. ISSN 09280987. Dostupné z: <http://booksandjournals.brillonline.com/content/journals/10.1163/156855200750172204>
- [61] PALANIANDY, S. a K. A. M. AZIZLI. Mechanochemical effects on talc during fine grinding process in a jet mill. *International Journal of Mineral Processing* [online]. 2009, **92**(1-2), 22-33 [cit. 2016-02-15]. DOI: 10.1016/j.minpro.2009.02.008. ISSN 03017516. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301751609000350>
- [62] Mohs Hardness Scale: Testing the Resistance to Being Stratched. *Geology and Earth Sience News, Articles, Photos, Maps and More* [online]. Geology.com, 2019 [cit. 2019-04-10]. Dostupné z: <https://geology.com/minerals/mohs-hardness-scale.shtml>
- [63] BALÁŽ, P. *Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering*. Heidelberg: Springer. 2008. ISBN 978-3-540-74854-0.
- [64] Attritor, How attritor Works. *Attritor, Dry Grinding, Wet Grinding, Circulation Type Attritor, Ink Mixer, industrial attritors* [online]. Chennai: MIKRON, 2018 [cit. 2018-05-03]. Dostupné z: http://www.attritor.in/attritor_working.html
- [65] Bond Work Index Formula-Equation. *Metallurgist and Mineral Processing Engineer* [online]. Kamloops, Kanada: 911Metallurgist, 2017 [cit. 2018-02-06]. Dostupné z: <https://www.911metallurgist.com/blog/bond-work-index-formula-equation>
- [66] BOND, F. C., 1961. Crushing and Grindind Calculations.pdf. *Metallurgist and Mineral Processing Engineer* [online]. Kamloops, Kanada: 911Metallurgist, 2017 [cit. 2018-02-06]. Dostupné z: <https://www.911metallurgist.com/blog/wp-content/uploads/2013/07/Bond-Crushing-and-Grinding-Calculations.pdf>
- [67] Bond Work Index Procedure and Method. *Metallurgist and Mineral Processing Engineer* [online]. Kamloops, Kanada: 911Metallurgist, 2017 [cit. 2018-02-06]. Dostupné z: <https://www.911metallurgist.com/blog/bond-work-index-test-procedure-and-method>
- [68] Table of Bond Work Index by Minerals. *Metallurgist & Mineral Processing Engineer* [online]. Kamloops, Kanada: 911Metallurgist, 2017 [cit. 2018-02-06]. Dostupné z: <https://www.911metallurgist.com/blog/table-of-bond-work-index-by-minerals>
- [69] Principal of ICP Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). *Hitachi Global* [online]. Hitachi, 2017 [cit. 2017-08-16]. Dostupné z: <http://www.hitachi-hightech.com/global/products/science/tech/ana/icp/descriptions/icp-oes.html>

- [70] X-ray Powder Diffraction (XRD). 2015. *SERC* [online]. [cit. 2016-06-27]. Dostupné z: http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html
- [71] Rentgenový difraktometr. 2016. *Centrum materiálového výzkumu* [online]. Brno [cit. 2016-06-27]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laborator-anorganickych-pojiv/rentgenovy-difraktometr/?preview=3bf4f81fd6d5fe3f694bdc1473e86e1c>
- [72] SPEYER, R. F. *Thermal analysis of materials*. New York: Marcel Dekker, c1994. Materials engineering (Marcel Dekker, Inc.), 5. ISBN 08-247-8963-6.
- [73] EDITED BY M. E. BROWN. *Introduction to thermal analysis: techniques and applications*. 2. ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2001. ISBN 14-020-0472-9.
- [74] Simultánní termogravimetrická, diferenční termická a efluenční plynová analýza TG-DTA-EGA. *Centrum materiálového výzkumu* [online]. Brno, 2016 [cit. 2016-06-30]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laborator-keramickych-materialu/simultanni-termogravimetrka-diferencni-termicka-a-efluencni-plynova-analyza-tg-dta-ega/?preview=3bf4f81fd6d5fe3f694bdc1473e86e1c>
- [75] All About FTIR Spectroscopy. *Innovatech Labs: Materials Testing Services* [online]. Plymouth: Innovatech Labs, 2015 [cit. 2017-01-11]. Dostupné z: <http://www.innovatechlabs.com/materials-analysis-ftir.htm>
- [76] How Does FTIR Work? *Innovatech Labs: Materials Testing Services* [online]. Plymouth: Innovatech Labs, 2015 [cit. 2017-01-11]. Dostupné z: <http://www.innovatechlabs.com/newsroom/672/stuff-works-ftir-analysis/>
- [77] FTIR Sample Techniques: Attenuated Total Reflection (ATR). *Thermo Fisher Scientific* [online]. Thermo Fisher Scientific, 2016 [cit. 2017-01-11]. Dostupné z: <https://www.thermofisher.com/cz/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-sample-handling-techniques/ftir-sample-handling-techniques-attenuated-total-reflection-atr.html>
- [78] Charakterizace koloidních systémů. *Centrum materiálového výzkumu* [online]. Brno, 2017 [cit. 2017-01-11]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laborator-biokoloidu/charakterizace-koloidnich-systemu/>
- [79] Thermo Scientific XPS: What is XPS. *Thermo Scientific X-ray Photoelectron Spectroscopy XPS* [online]. Waltham, USA: Thermo Fischer Scientific, 2018 [cit. 2018-07-31]. Dostupné z: <https://xpssimplified.com/whatisxps.php>
- [80] LABORATOŘE Centra materiálového výzkumu - vybavení. *Centrum materiálového výzkumu* [online]. Brno, 2018 [cit. 2018-08-20]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cs/vybaveni>
- [81] SEM introduction to scanning electron microscopy. *Understanding Cement* [online]. Rendelsham, Velká Británie: WHD Microanalysis Consultants, 2017 [cit. 2017-05-25]. Dostupné z: <http://www.understanding-cement.com/sem-introduction.html#>
- [82] Equipment. *Materials Research Centre* [online]. Brno, 2017 [cit. 2017-05-25]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/en/laboratories/laboratory-of-metals-and-corrosion/equipment/>
- [83] Sympatec's Laser Diffraction: Overview and Concept. *Particle Size Analysis and Particle Shape Analysis by Sympatec* [online]. Clausthal-Zellerfeld: Sympatec, 2016 [cit. 2017-05-29]. Dostupné z: <http://www.sympatec.com/EN/LaserDiffraction/LaserDiffraction.html>

- [84] Choosing between wet and dry dispersion. *Materials Talks - Malvern Instruments Materials Characterisation Blog* [online]. Malvern: Malvern Instruments, 2017 [cit. 2017-06-05]. Dostupné z: <http://www.materials-talks.com/blog/2011/03/30/choosing-between-wet-and-dry-dispersion/>
- [85] Laserový analyzátor velikostí částic. *Centrum materiálového výzkumu* [online]. Brno, 2017 [cit. 2017-05-29]. Dostupné z: <http://www.materials-research.cz/cz/laboratore/laborator-anorganickych-pojiv/laserovy-analyzator-velikosti-castic/?preview=3bf4f81fd6d5fe3f694bdc1473e86e1c>
- [86] Bet Specific Surface Area Analysis & Testing - Particle Characterization Laboratory - Particle Technology Labs. *Particle Characterization, Analysis & Method Development - Particle Characterization Laboratory - Particle Technology Labs* [online]. Downers Grove: Particle Technology Labs, 2018 [cit. 2018-04-25]. Dostupné z: <https://www.particletechlabs.com/analytical-testing/gas-adsorption-porosimetry-analyses/bet-specific-surface-area>
- [87] WADSÖ, L., A. L. SMITH, H. SHIRAZI, S. R. MULLIGAN a T. HOFELICH. The Isothermal Heat Conduction Calorimeter: A Versatile Instrument for Studying Processes in Physics, Chemistry, and Biology. *Journal of Chemical Education*. 2001, **78**(8), 1080-1086.
- [88] SMITH, M. M. a S. A. CARROLL. Chlorite dissolution kinetics at pH 3–10 and temperature to 275 °C. *Chemical Geology* [online]. 2016, **421**, 55-64 [cit. 2018-04-25]. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2015.11.022. ISSN 00092541. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009254115301133>
- [89] JI, J., Y. GE, W. BALSAM, J. E. DAMUTH a J. CHEN. Rapid identification of dolomite using a Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR): A fast method for identifying Heinrich events in IODP Site U1308. *Marine Geology* [online]. 2009, **258**(1-4), 60-68 [cit. 2018-08-01]. DOI: 10.1016/j.margeo.2008.11.007. ISSN 00253227. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0025322708003101>
- [90] Mineralogy & Geology. *Vaaidehi Minerals - Mineral Powders, Talc Powder Suppliers, Calcite Powder Manufacturers* [online]. Udaipur: Vaaidei Minerals, 2018 [cit. 2018-05-14]. Dostupné z: <http://vaaidehiminerals.com/mineralogy-geology/>
- [91] ULIAN, G., D. MORO a G. VALDRÈ. First principle investigation of the mechanical properties of natural layered nanocomposite: Clinocllore as a model system for heterodesmic structures. *Composite Structures* [online]. 2018, , - [cit. 2018-05-14]. DOI: 10.1016/j.compstruct.2018.02.089. ISSN 02638223. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0263822318300977>
- [92] SUN, Z. a A. VOLLPRACHT. Isothermal calorimetry and in-situ XRD study of the NaOH activated fly ash, metakaolin and slag. *Cement and Concrete Research* [online]. 2018, **103**, 110-122 [cit. 2018-07-20]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2017.10.004. ISSN 00088846. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884617302910>
- [93] XU, H. a J.S.J. VAN DEVENTER. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *International Journal of Mineral Processing* [online]. 2000, **59**(3), 247-266 [cit. 2018-07-23]. DOI: 10.1016/S0301-7516(99)00074-5. ISSN 03017516. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301751699000745>
- [94] ABDUL RAHIM, R.H., T. RAHMIATI, K. A. AZIZLI, Z. MAN, M. F. NURUDDIN a L. ISMAIL. Comparison of Using NaOH and KOH Activated Fly Ash-Based Geopolymer on the Mechanical Properties. *Materials Science Forum* [online]. 2014, **803**,

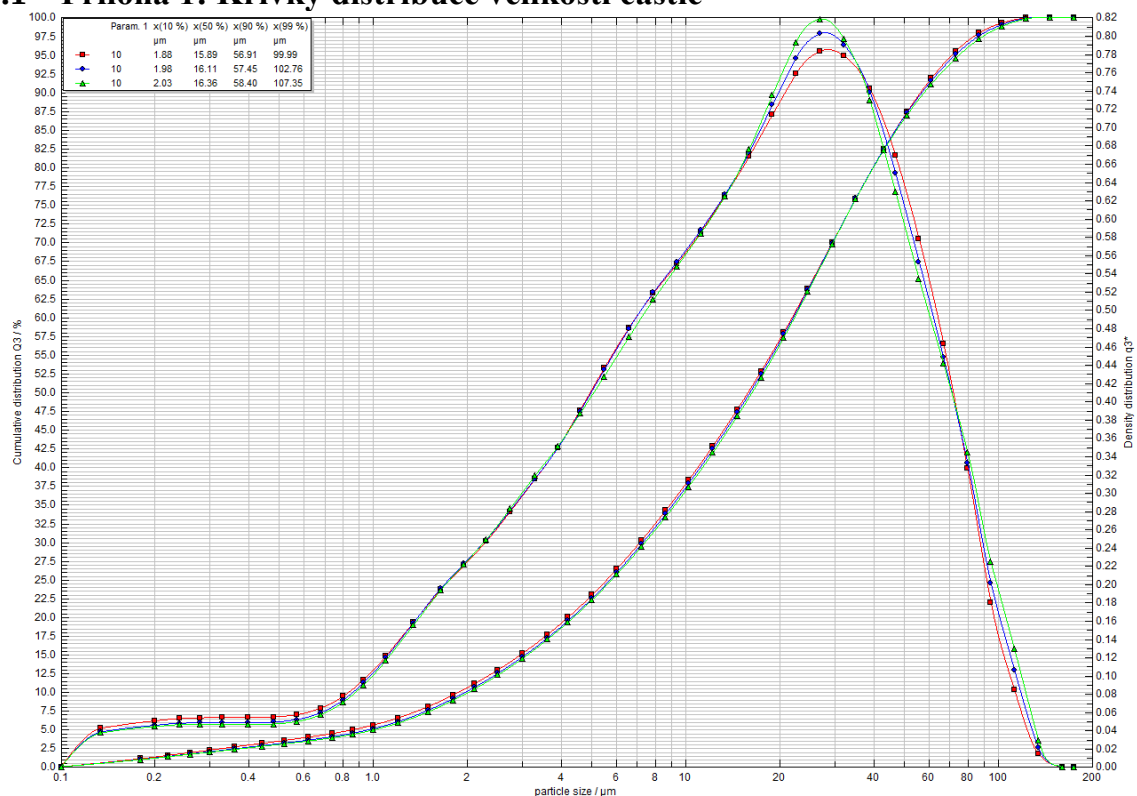
- 179-184 [cit. 2018-07-23]. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.803.179. ISSN 1662-9752. Dostupné z: <https://www.scientific.net/MSF.803.179>
- [95] WAGH, A. S. *Chemically bonded phosphate ceramics: twenty-first century materials with diverse applications*. Boston: Elsevier, c2004. ISBN 00-804-4505-5.
- [96] DOUIRI, H., S. LOUATI, S. BAKLOUTI, M. AROUS a Z. FAKHFAKH. Enhanced dielectric performance of metakaolin–H₃PO₄ geopolymers. *Materials Letters* [online]. 2016, **164**, 299-302 [cit. 2019-07-03]. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.10.172. ISSN 0167577X. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X15308168>
- [97] DOUIRI, H., S. LOUATI, S. BAKLOUTI, M. AROUS a Z. FAKHFAKH. Structural, thermal and dielectric properties of phosphoric acid-based geopolymers with different amounts of H₃PO₄. *Materials Letters* [online]. 2014, **116**, 9-12 [cit. 2019-07-03]. DOI: 10.1016/j.matlet.2013.10.075. ISSN 0167577X. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X1301464X>

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

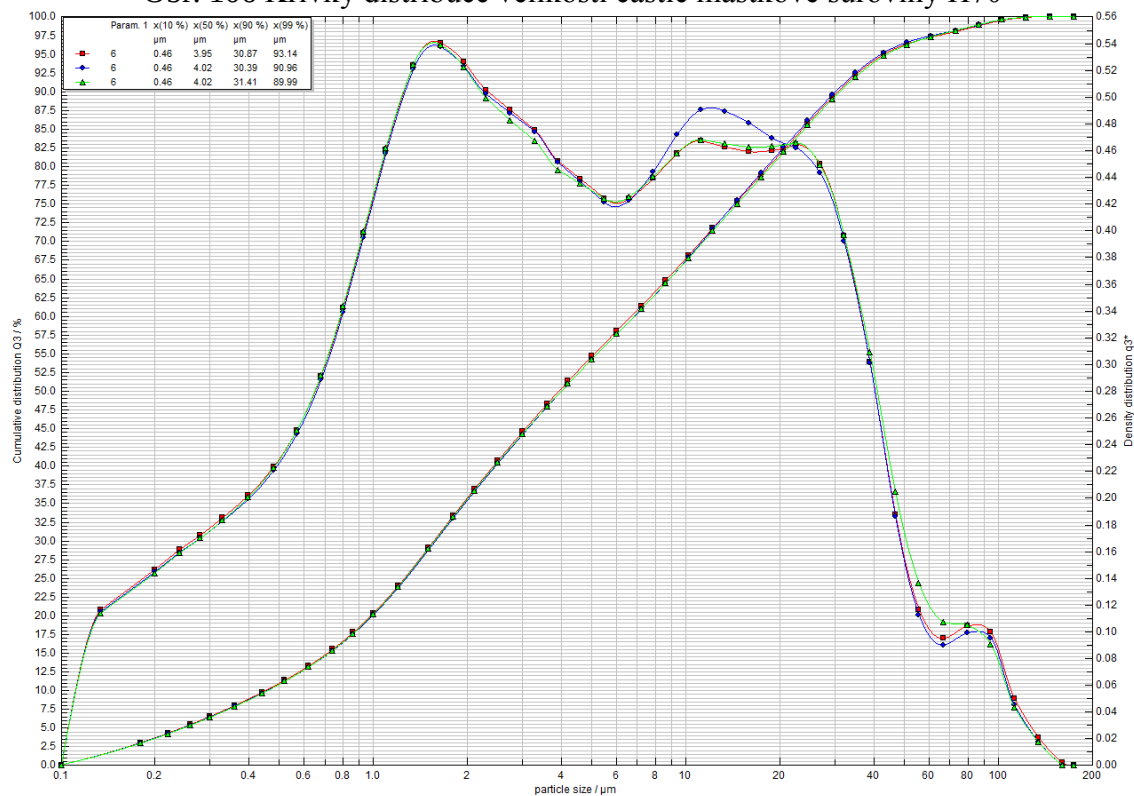
AS ₂	metakaolin
CH	portlandit
C-S-H	vápenato-křemičitý hydrát
C ₂ ASH ₈	stratlingit
TG	termogravimetrická analýza
DTA	diferenční termická analýza
N-A-S-H	hydrát hlinitokřemičitanu sodného
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
SHM	monitorování stavu struktur
CFRP	polymer vyztužený uhlíkovými vlákny
IR	infračervená spektroskopie
XRD	rentgenová difrakční analýza
NMR	nukleární magnetická rezonance
HREM	transmisní elektronová mikroskopie o vysokém rozlišení
MS	hmotnostní spektrometrie
DTG	derivativní termogravimetrická analýza
ICP-OES	optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
EGA	efluenční plynová analýza
ATR	zeslabený úplný odraz
EDS	energo disperzní spektrometrie

9 PŘÍLOHY

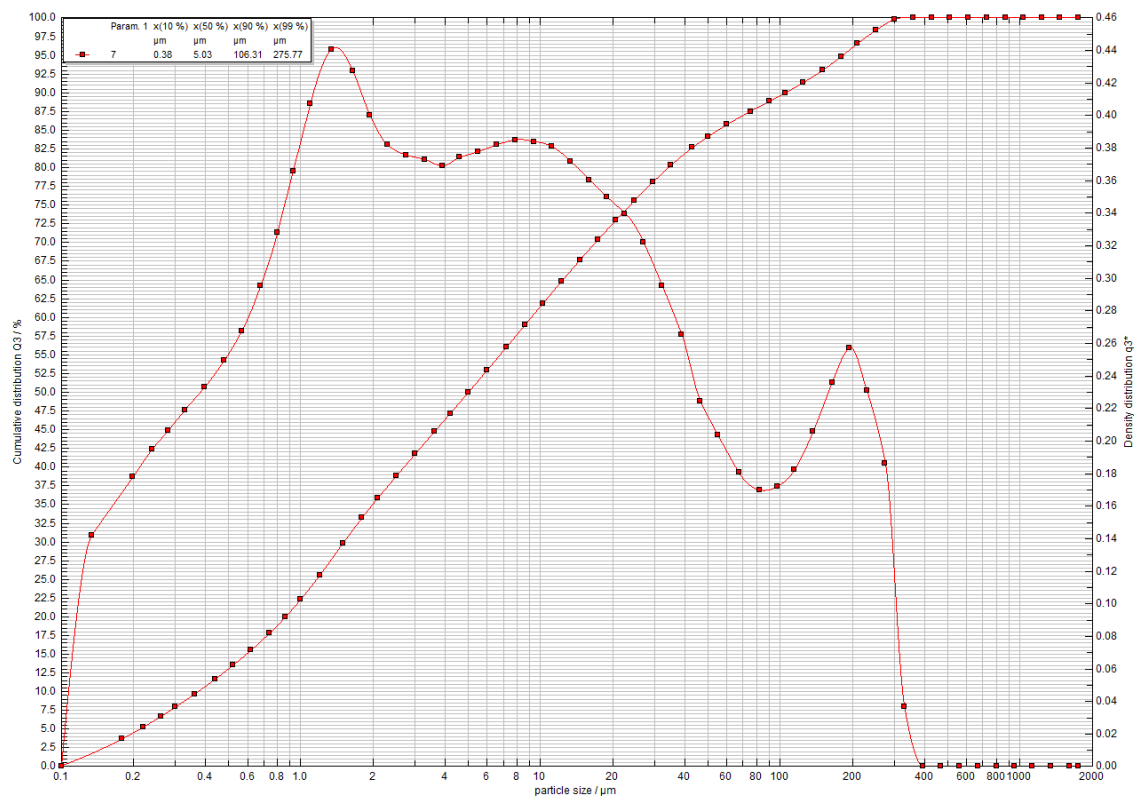
9.1 Příloha 1: Křivky distribuce velikostí částic



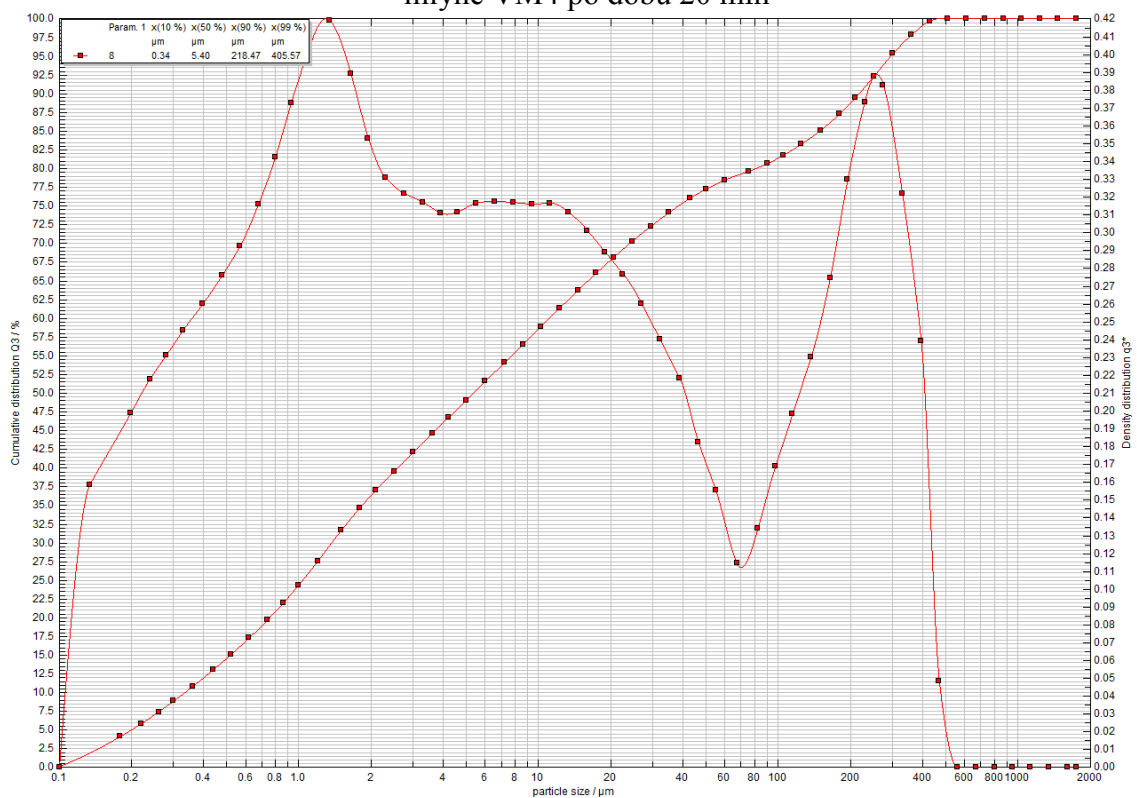
Obr. 106 Křivky distribuce velikostí částic mastkové suroviny H70



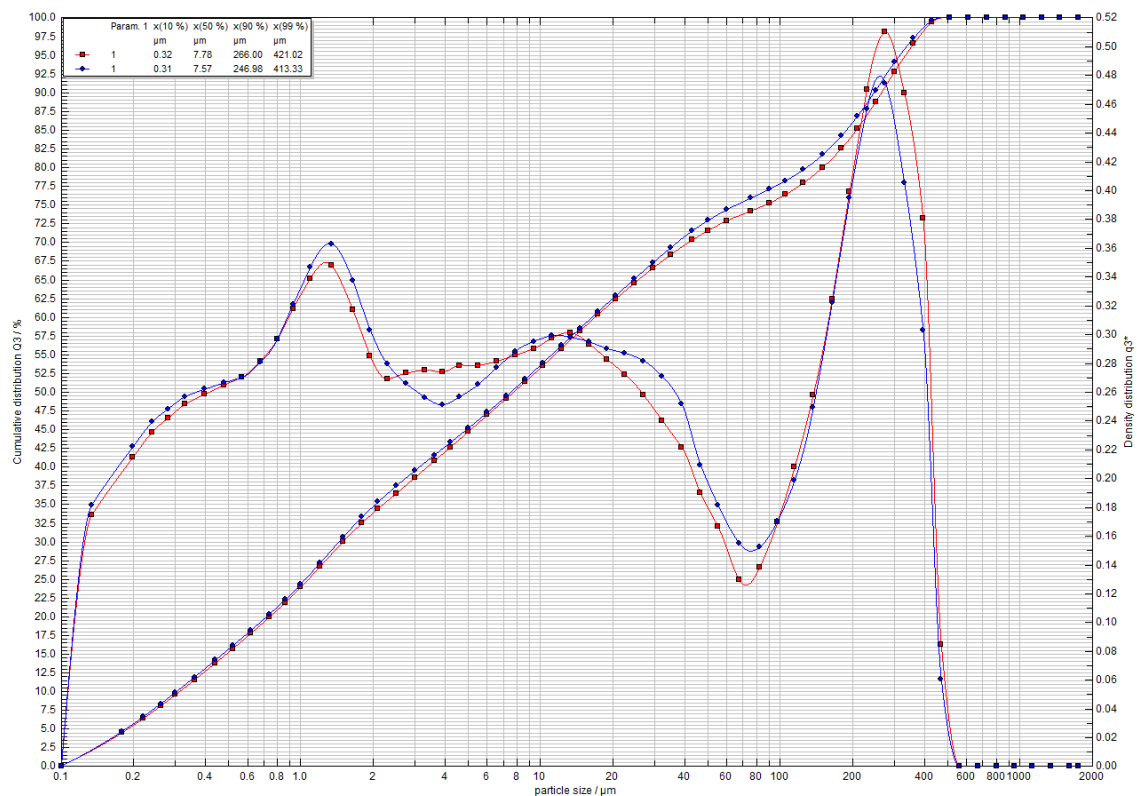
Obr. 107 Křivky distribuce velikostí částic mastkové suroviny H70 aktivované ve vibračním mlýně VM4 po dobu 10 min



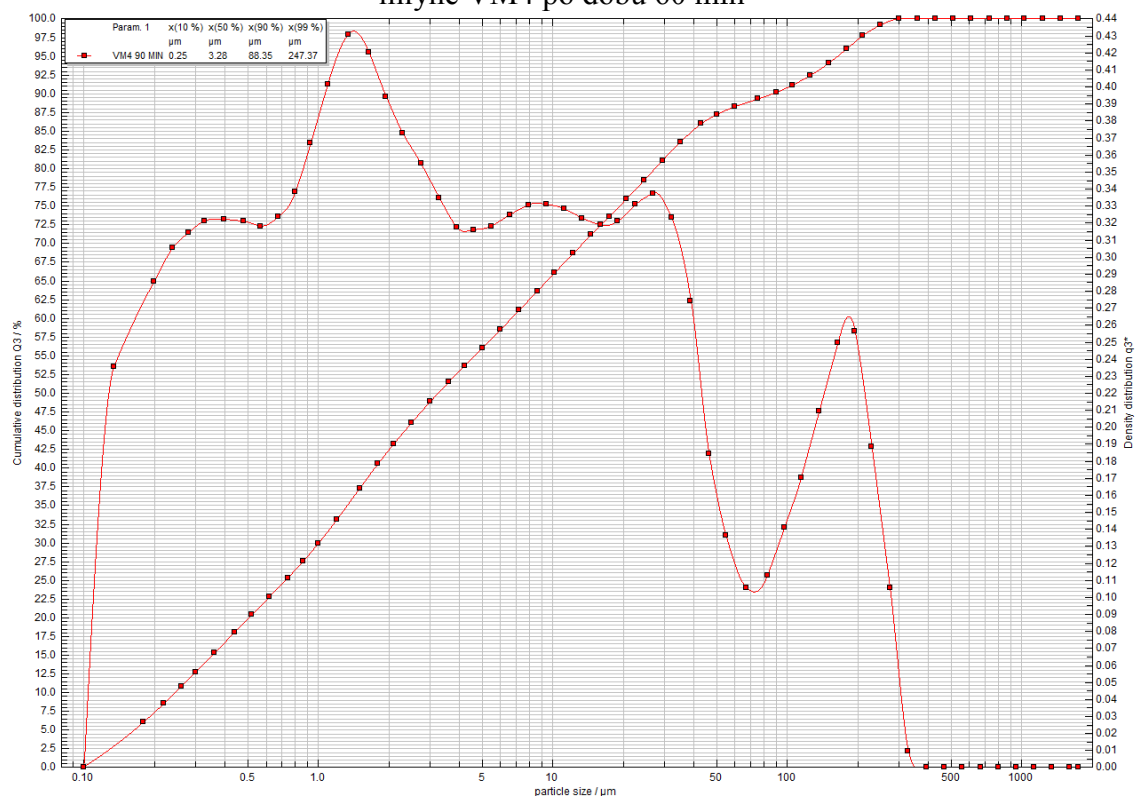
Obr. 108 Křivky distribuce velikostí částic mastkové suroviny H70 aktivované ve vibračním mlýně VM4 po dobu 20 min



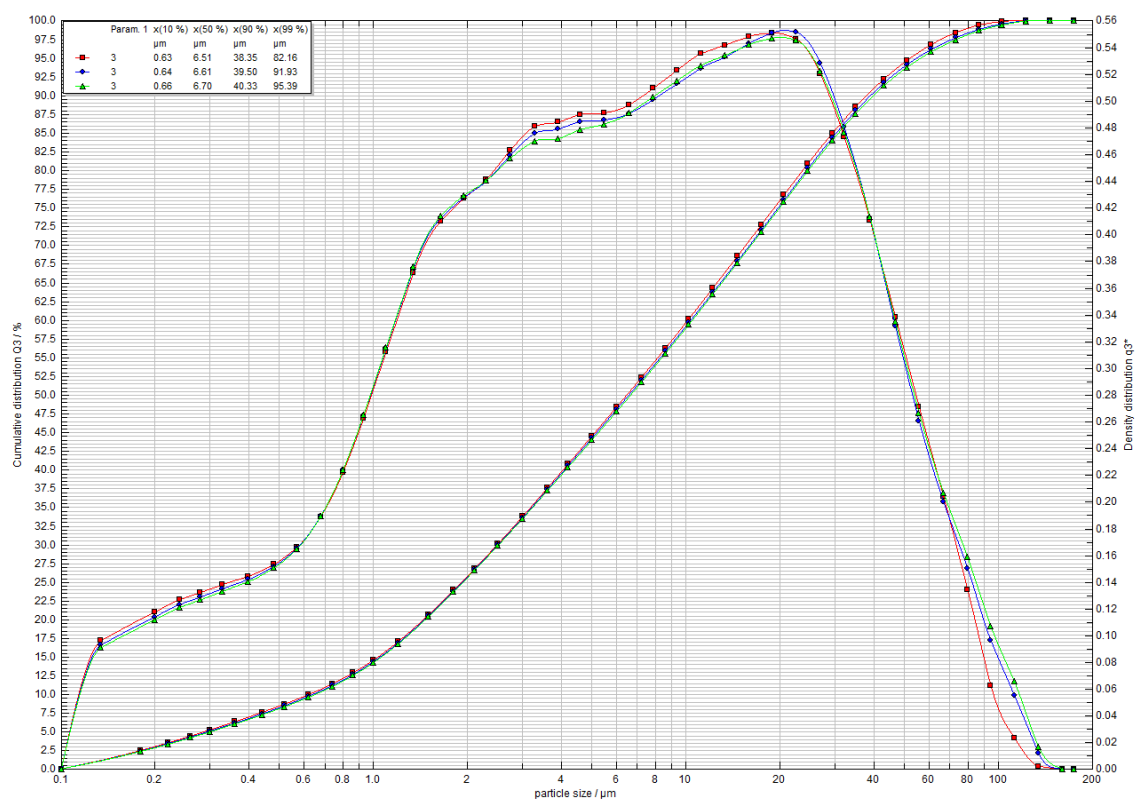
Obr. 109 Křivky distribuce velikostí částic mastkové suroviny H70 aktivované ve vibračním mlýně VM4 po dobu 30 min



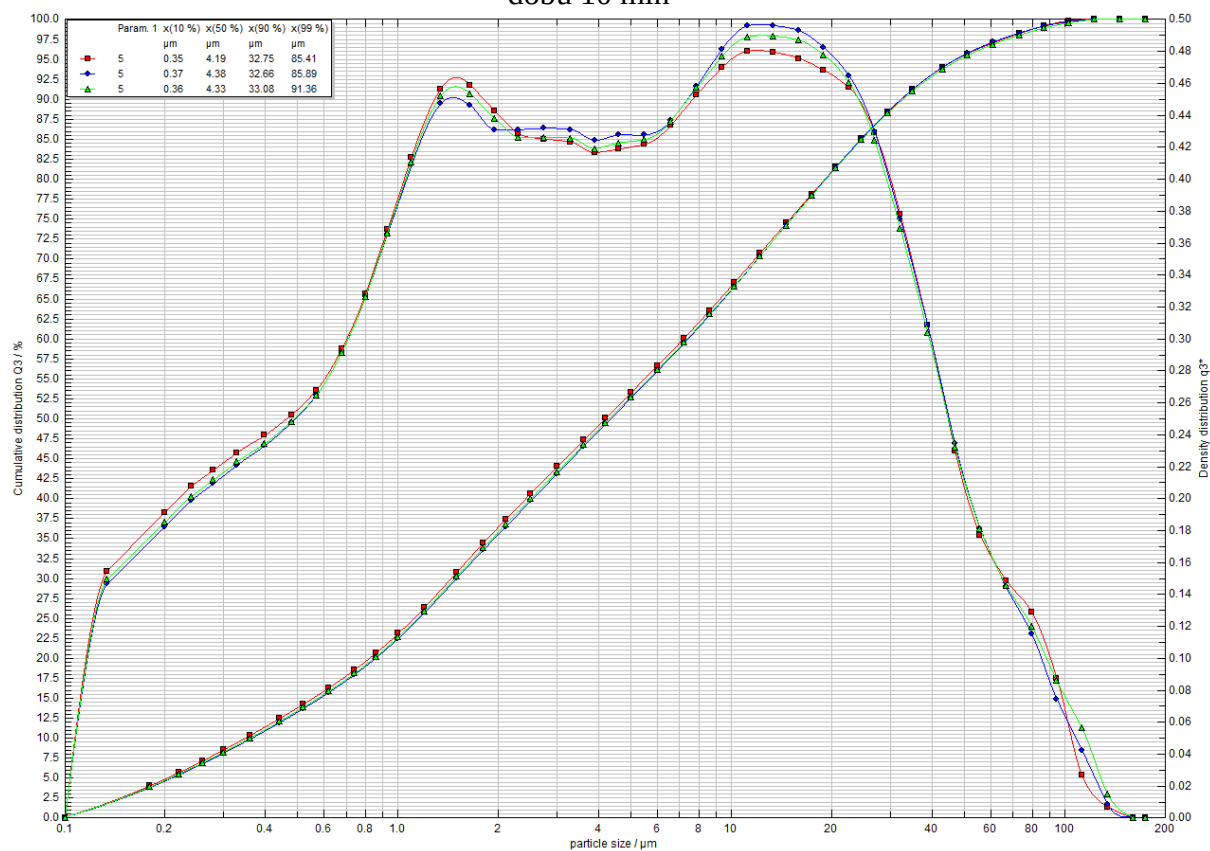
Obr. 110 Křivky distribuce velikostí částic mastkové suroviny H70 aktivované ve vibračním mlýně VM4 po dobu 60 min



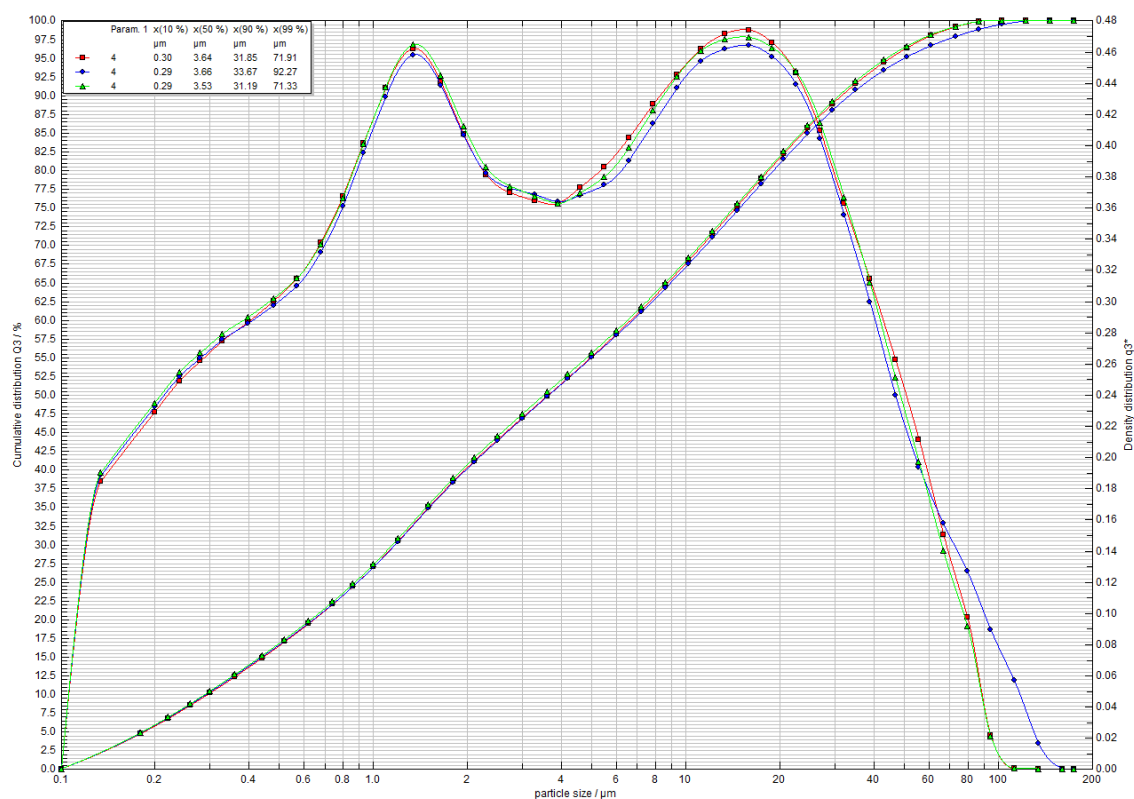
Obr. 111 Křivky distribuce velikostí částic mastkové suroviny H70 aktivované ve vibračním mlýně VM4 po dobu 90 min



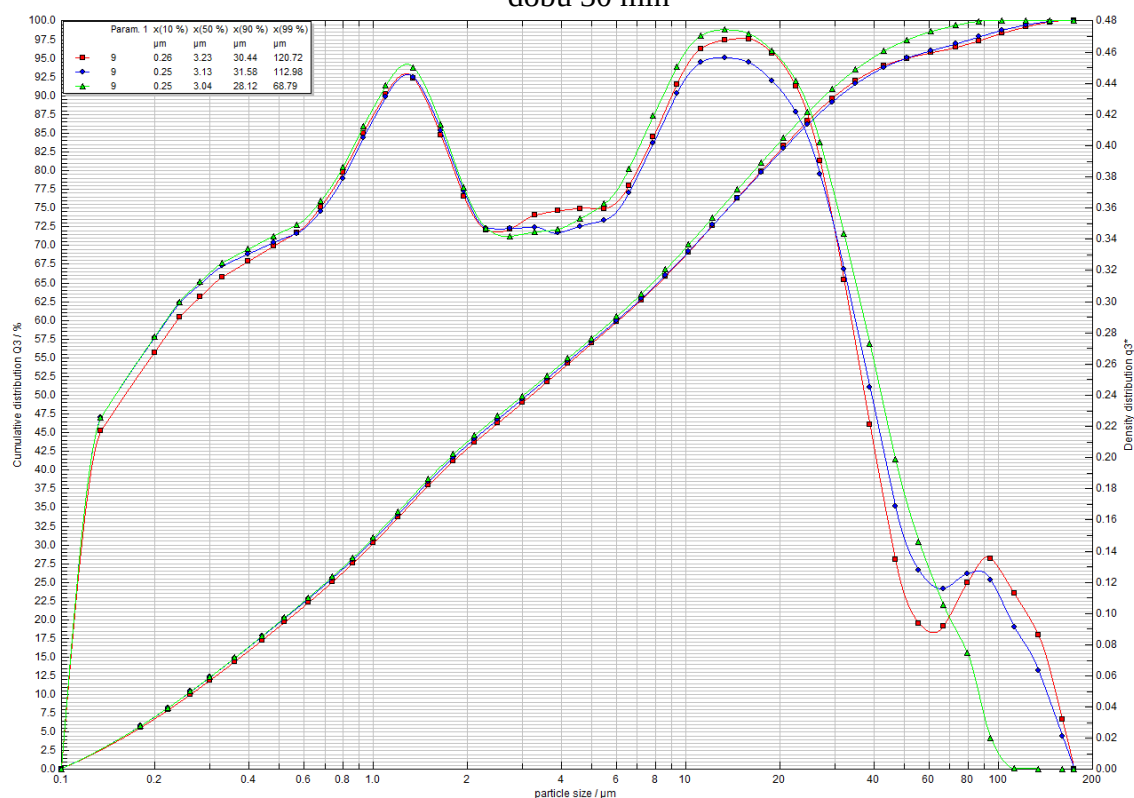
Obr. 112 Křivky distribuce velikostí částic mastkové suroviny H70 aktivované v attritoru po dobu 10 min



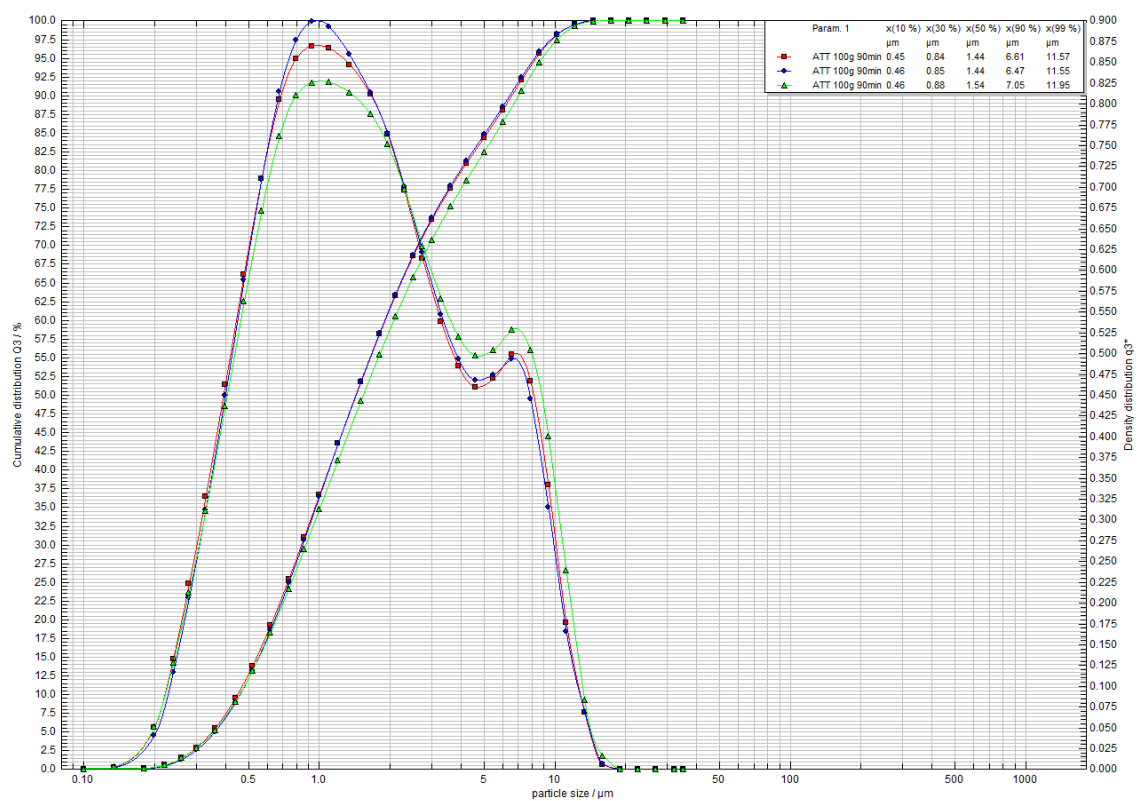
Obr. 113 Křivky distribuce velikostí částic mastkové suroviny H70 aktivované v attritoru po dobu 20 min



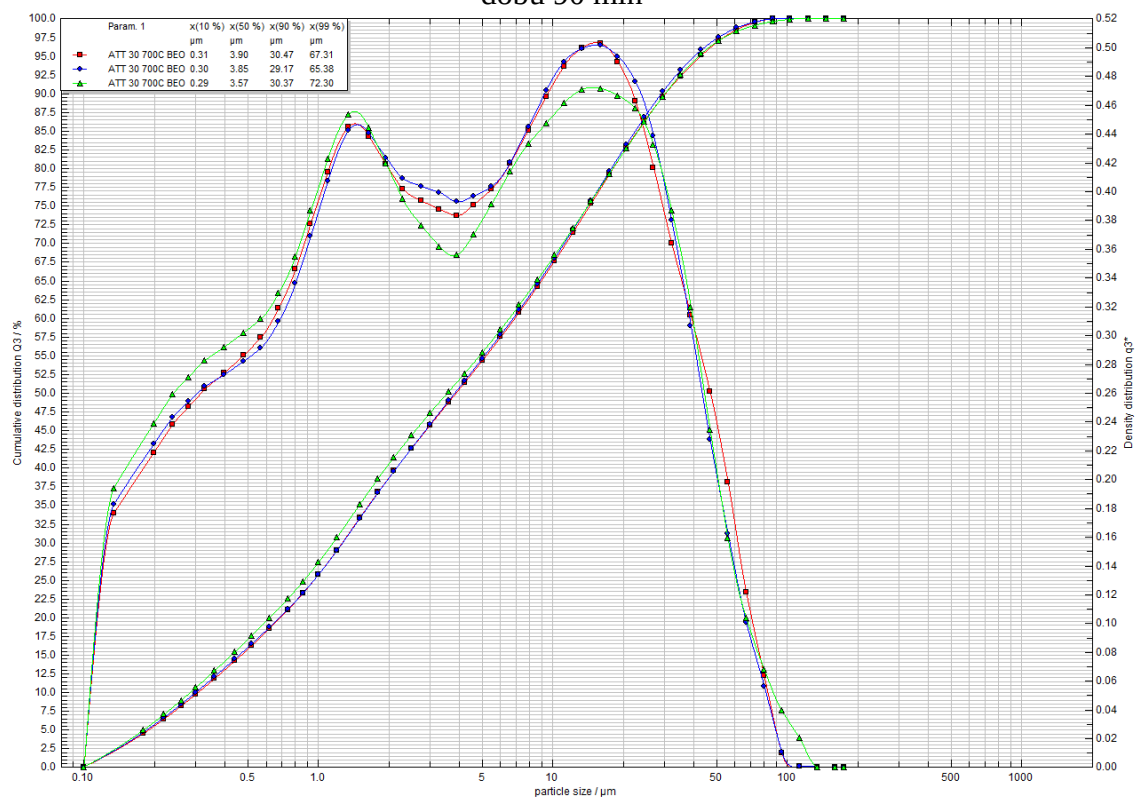
Obr. 114 Křivky distribuce velikostí částic mastkové suroviny H70 aktivované v attritoru po dobu 30 min



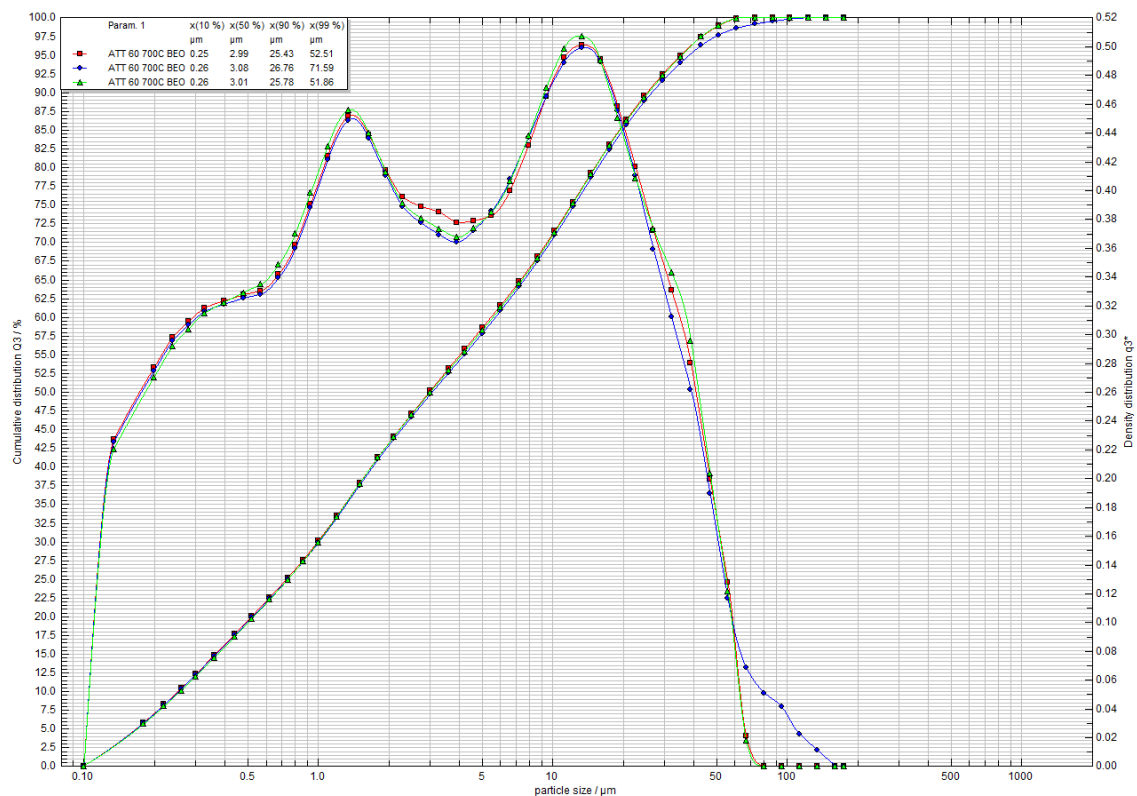
Obr. 115 Křivky distribuce velikostí částic mastkové suroviny H70 aktivované v attritoru po dobu 60 min



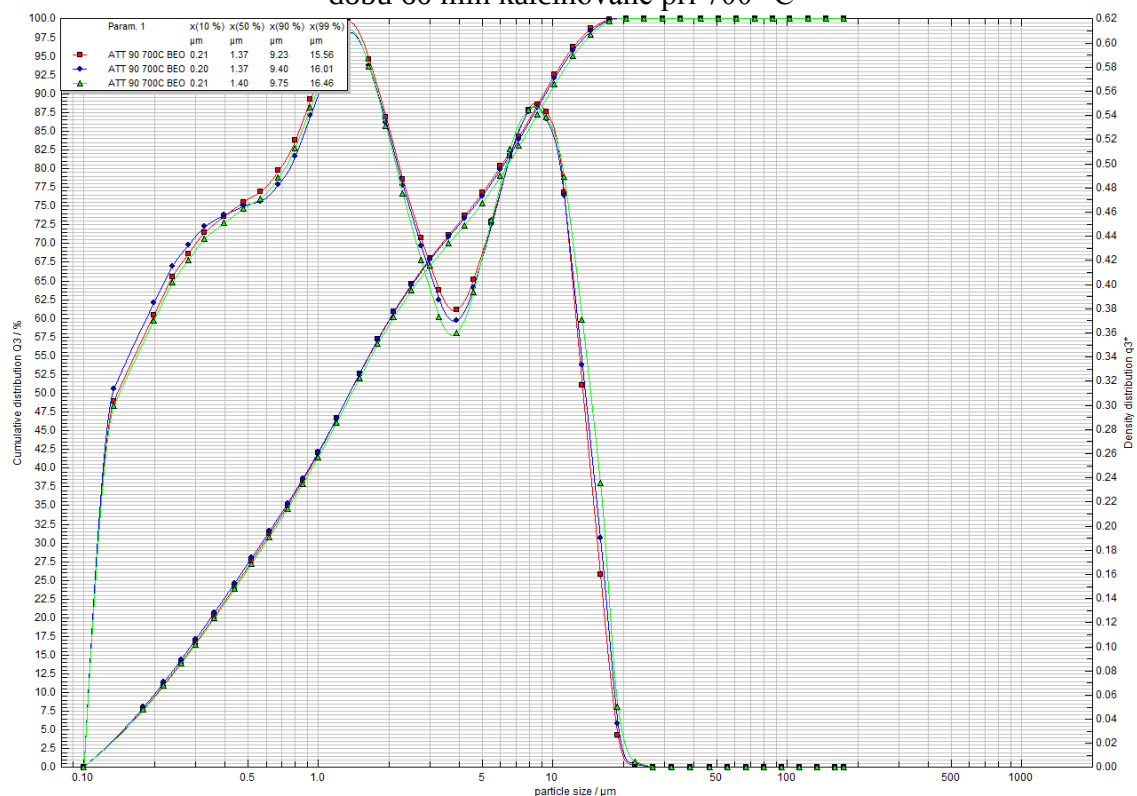
Obr. 116 Křivky distribuce velikostí částic mastkové suroviny H70 aktivované v attritoru po dobu 90 min



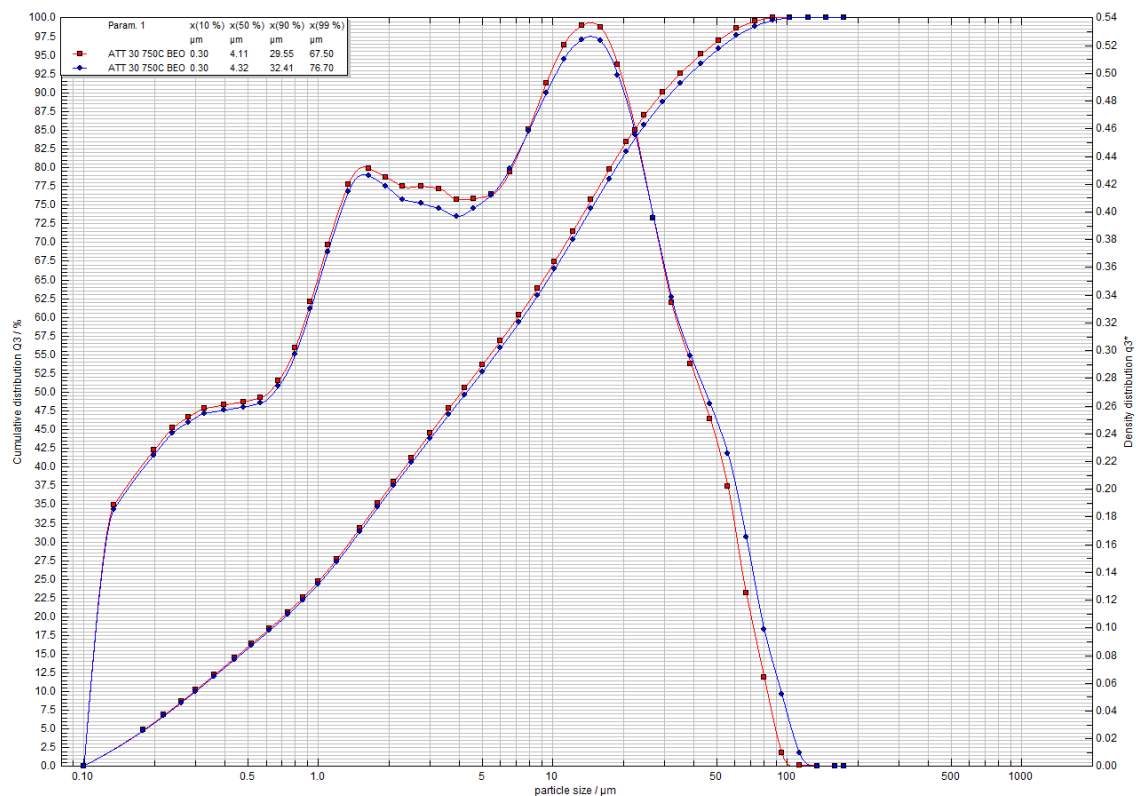
Obr. 117 Křivky distribuce velikostí částic mastkové suroviny H70 aktivované v attritoru po dobu 30 min kalcinované při 700 °C



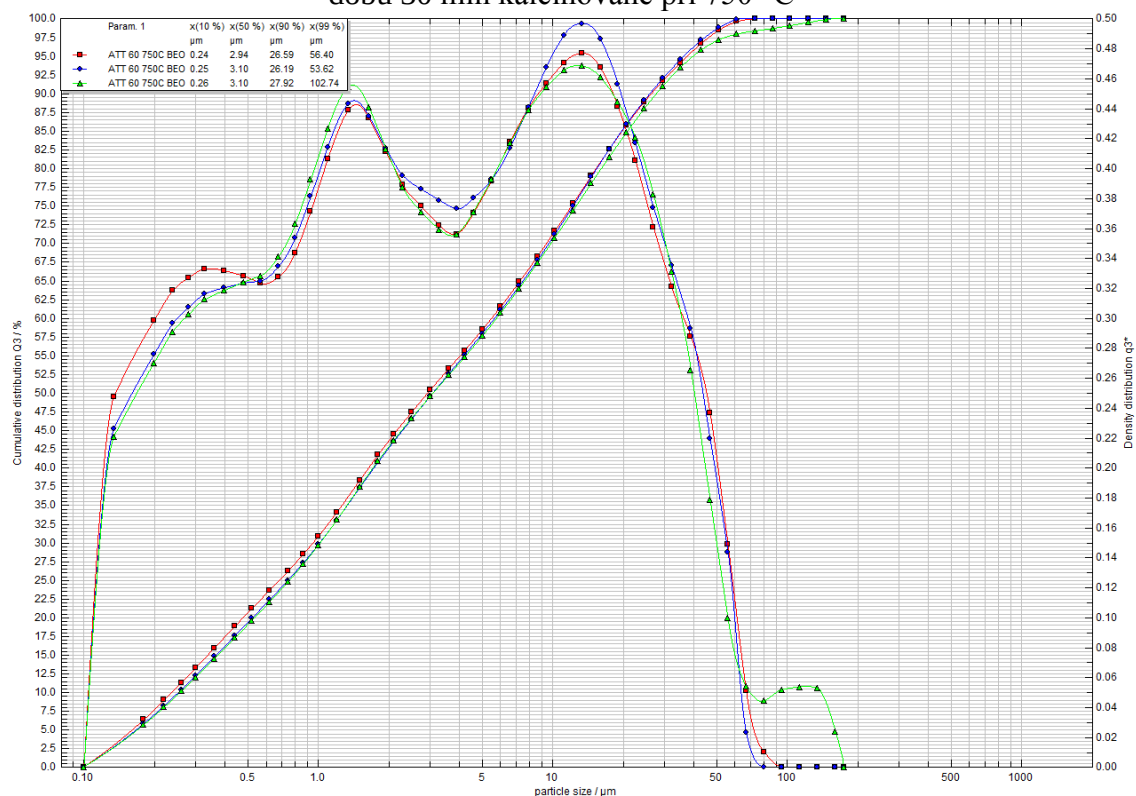
Obr. 118 Křivky distribuce velikostí částic mastkové suroviny H70 aktivované v attritoru po dobu 60 min kalcinované při 700 °C



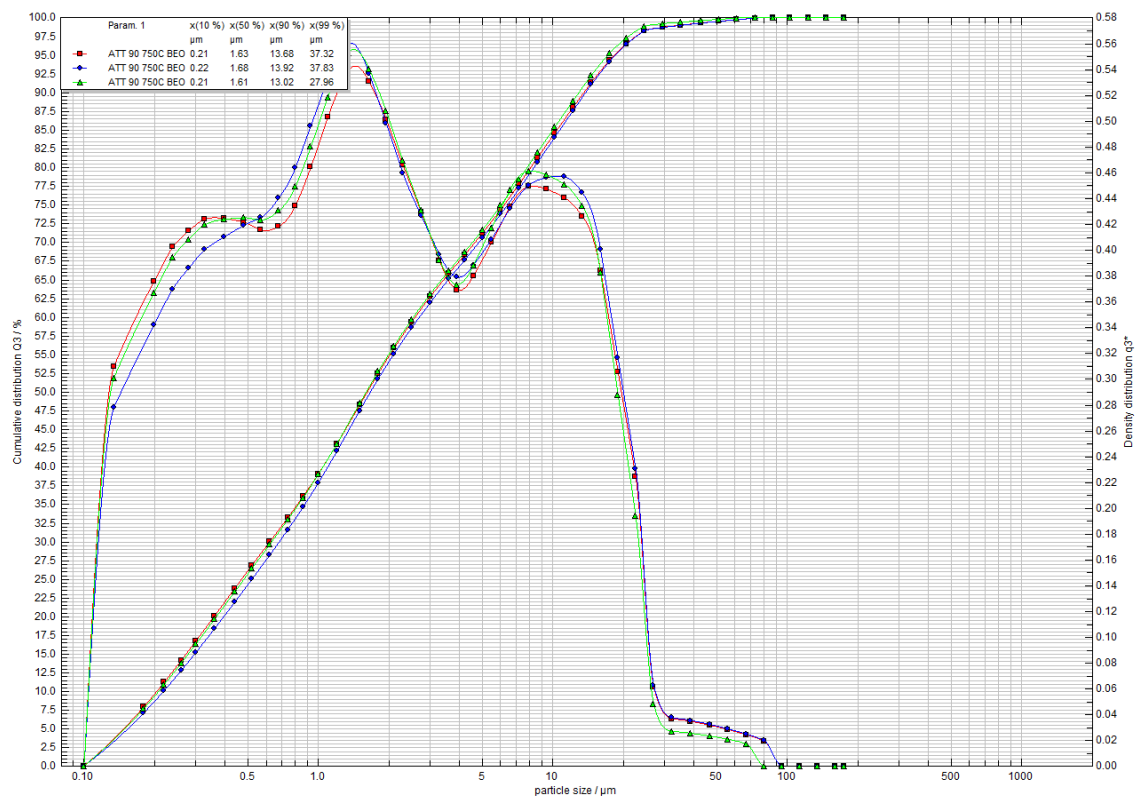
Obr. 119 Křivky distribuce velikostí částic mastkové suroviny H70 aktivované v attritoru po dobu 90 min kalcinované při 700 °C



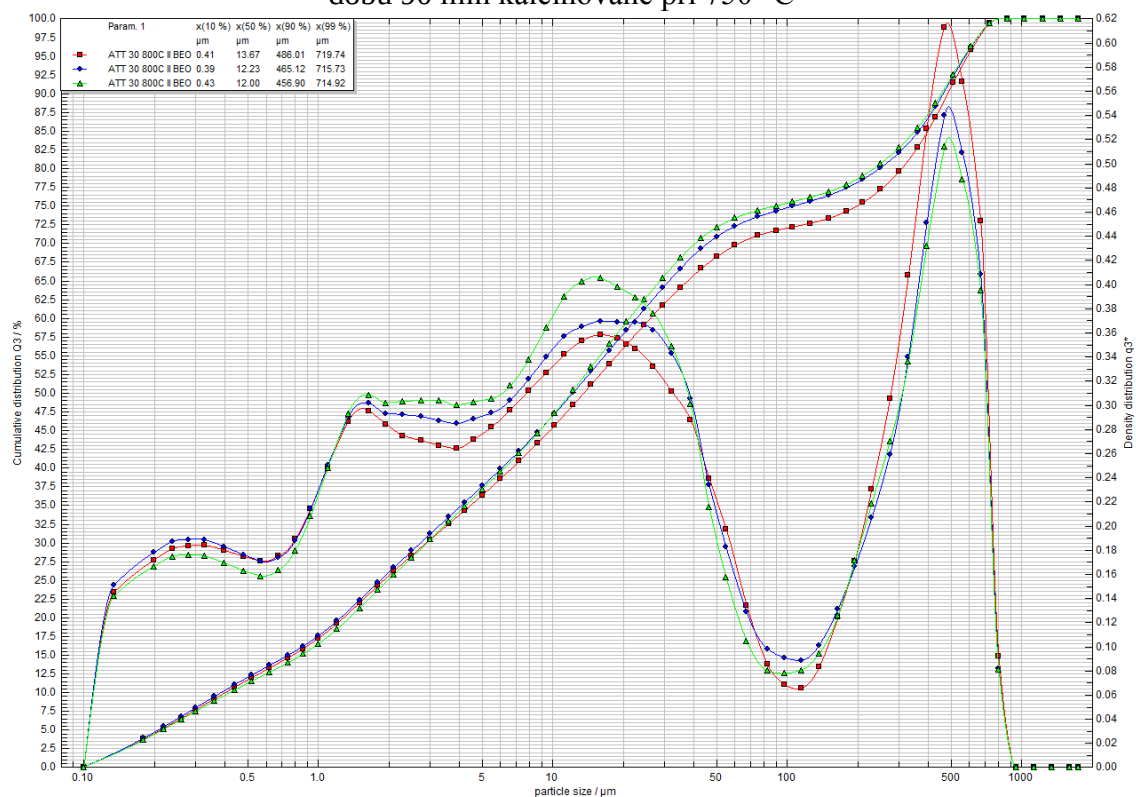
Obr. 120 Křivky distribuce velikostí částic mastkové suroviny H70 aktivované v attritoru po dobu 30 min kalcinované při 750 °C



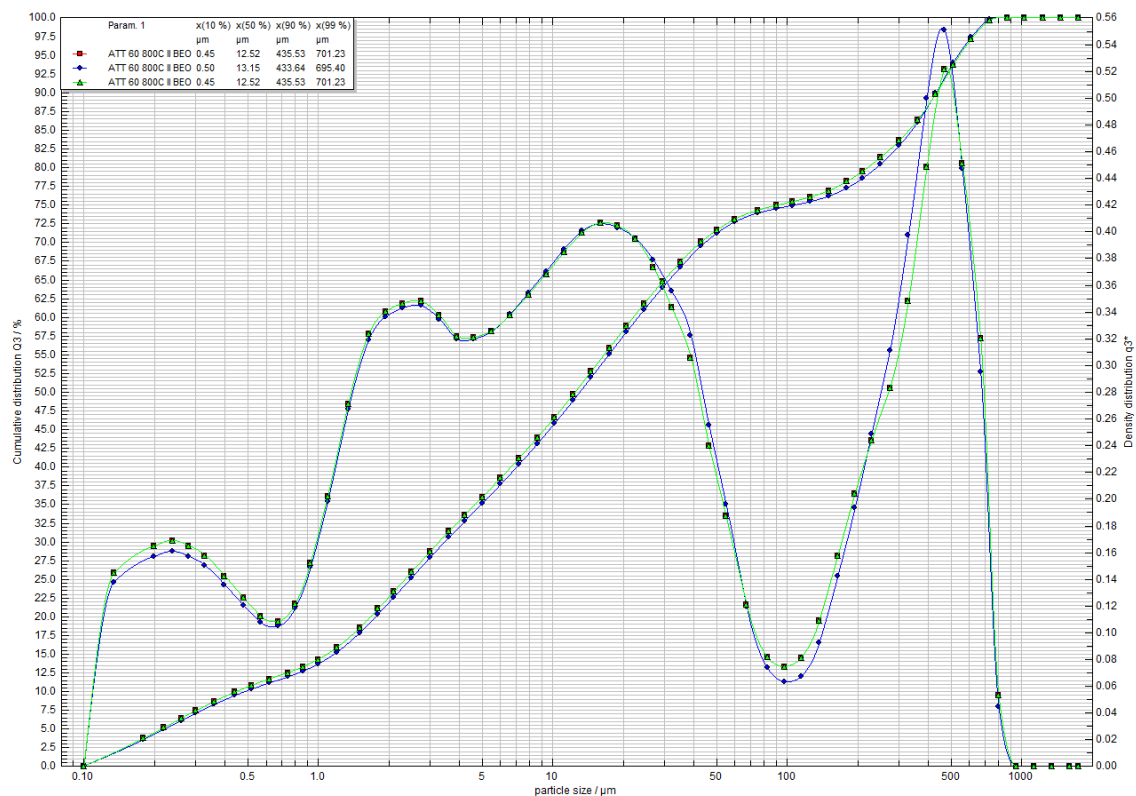
Obr. 121 Křivky distribuce velikostí částic mastkové suroviny H70 aktivované v attritoru po dobu 60 min kalcinované při 750 °C



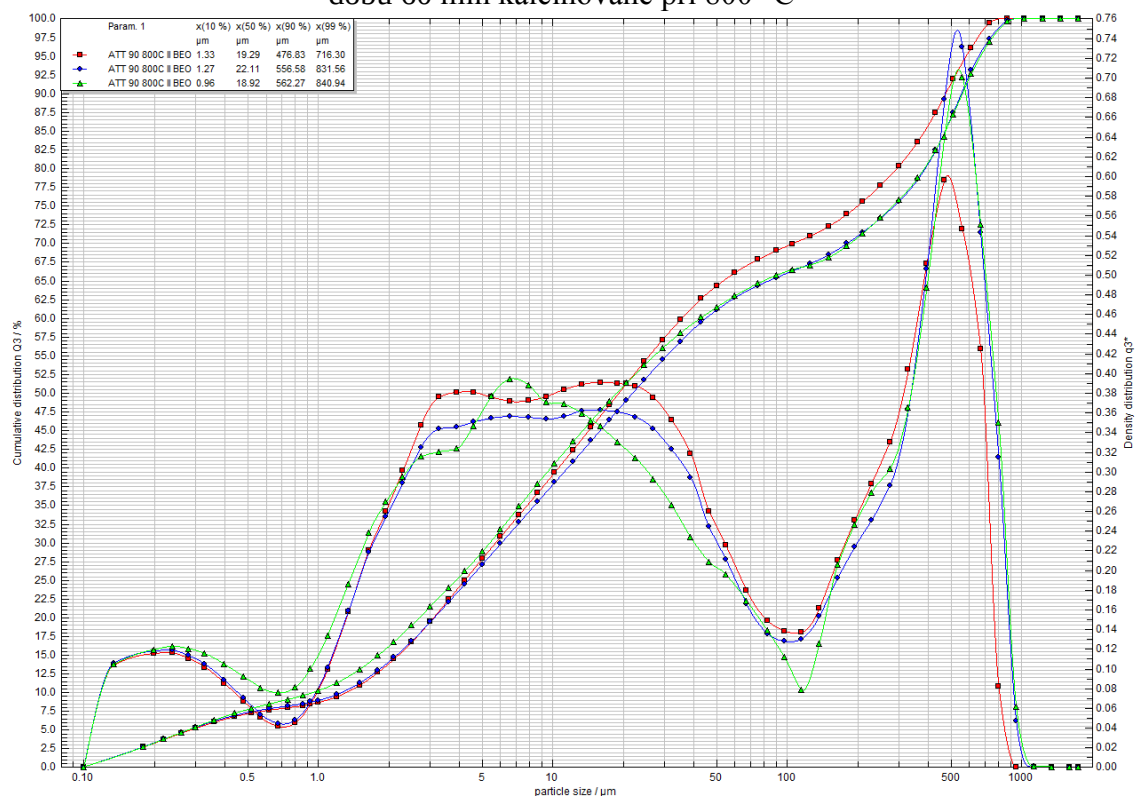
Obr. 122 Křivky distribuce velikostí částic mastkové suroviny H70 aktivované v attritoru po dobu 90 min kalcinované při 750 °C



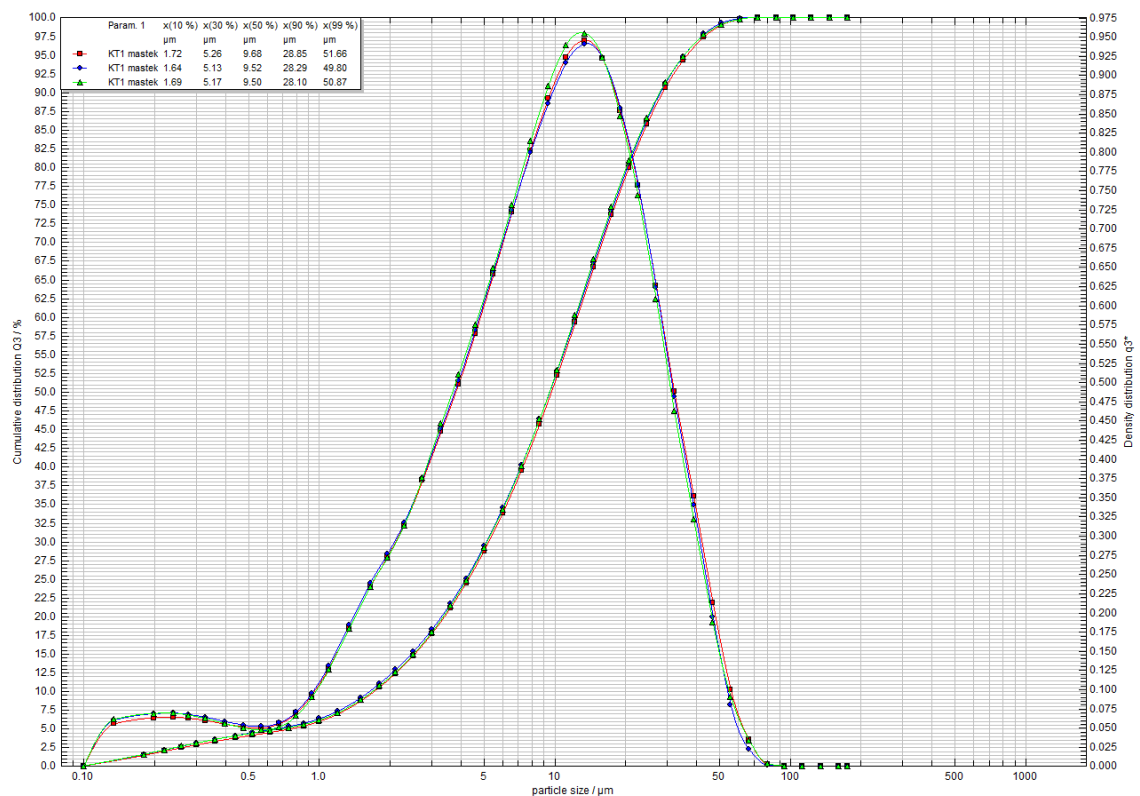
Obr. 123 Křivky distribuce velikostí částic mastkové suroviny H70 aktivované v attritoru po dobu 30 min kalcinované při 800 °C



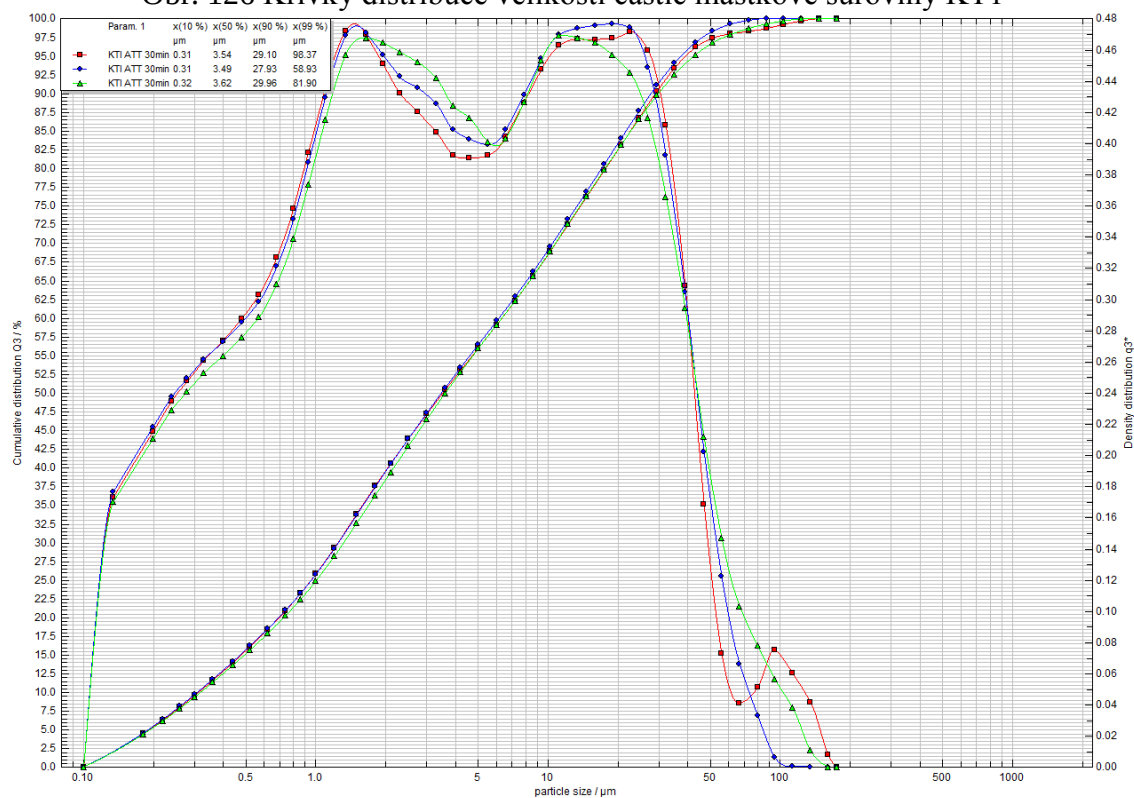
Obr. 124 Křivky distribuce velikostí částic mastkové suroviny H70 aktivované v attritoru po dobu 60 min kalcinované při 800 °C



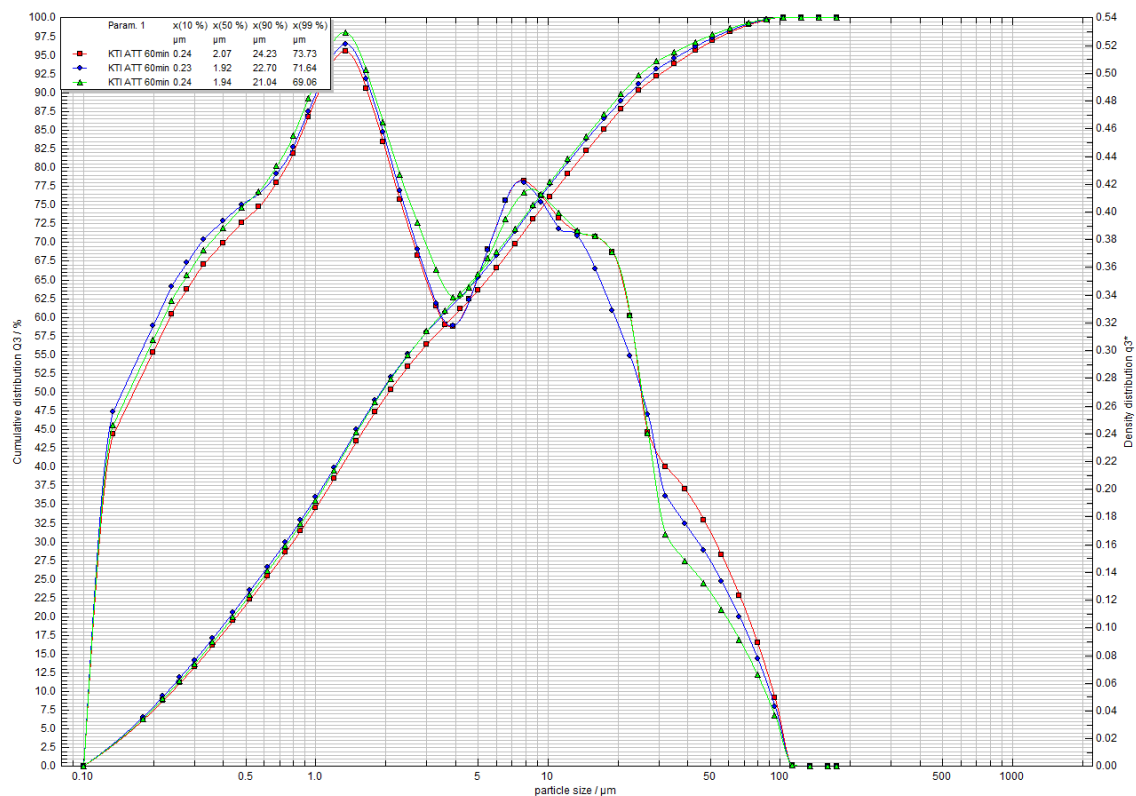
Obr. 125 Křivky distribuce velikostí částic mastkové suroviny H70 aktivované v attritoru po dobu 90 min kalcinované při 800 °C



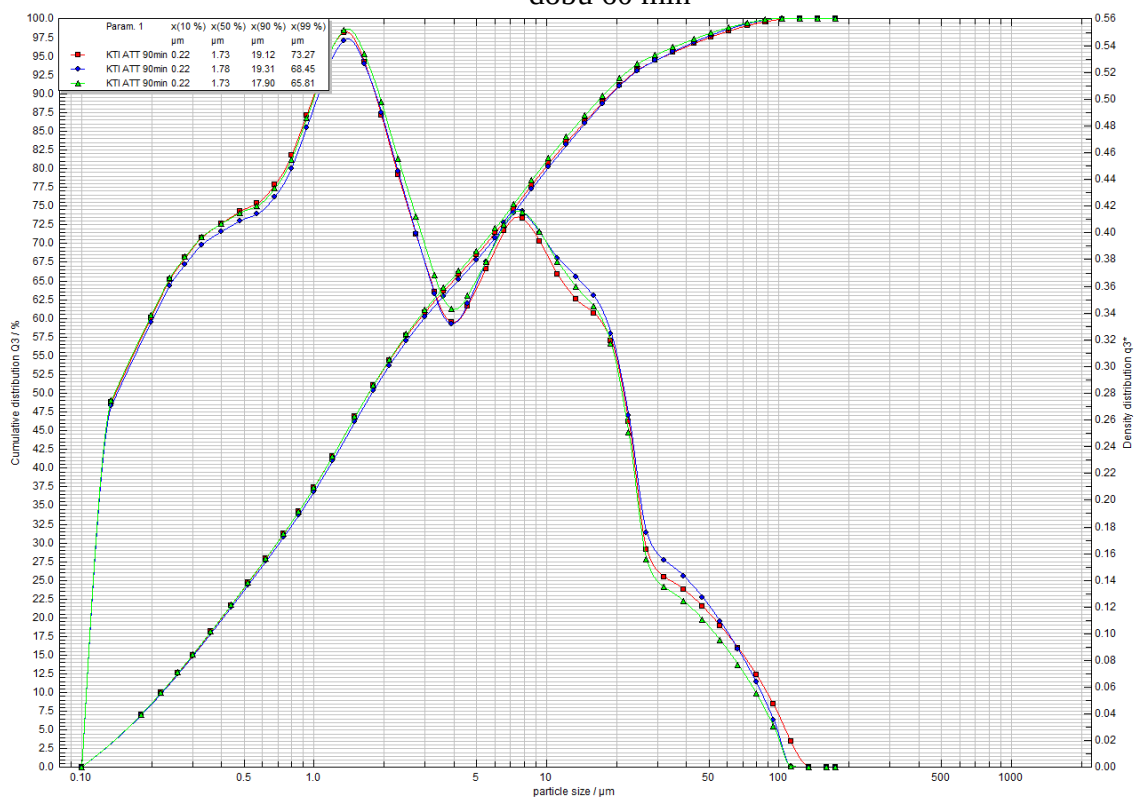
Obr. 126 Křivky distribuce velikostí částic mastkové suroviny KT1



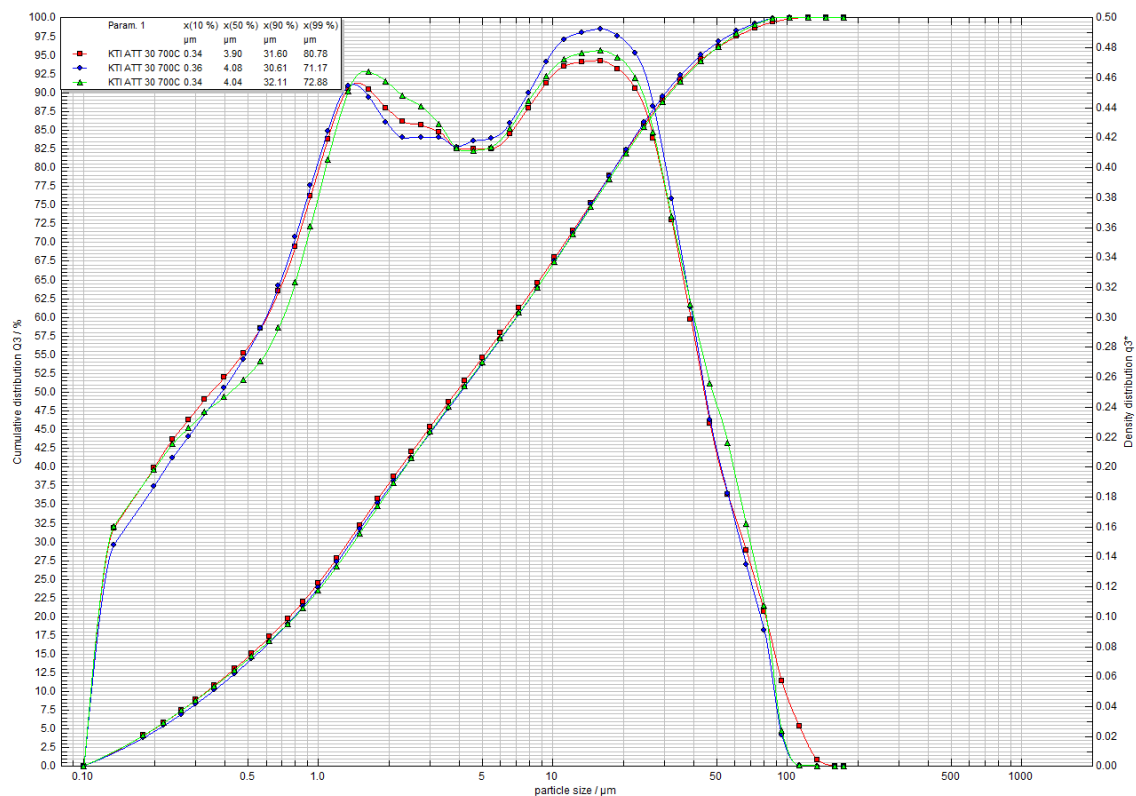
Obr. 127 Křivky distribuce velikostí částic mastkové suroviny KT1 aktivované v attritoru po dobu 30 min



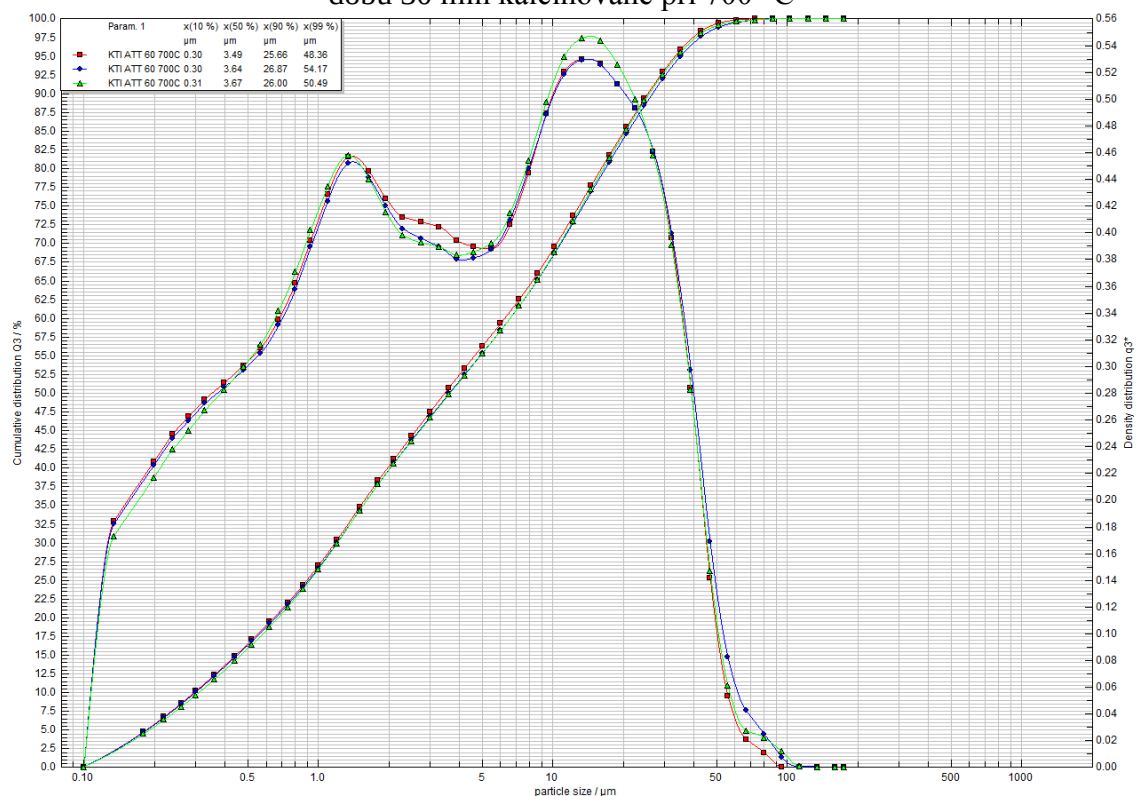
Obr. 128 Křivky distribuce velikostí částic mastkové suroviny KT1 aktivované v attritoru po dobu 60 min



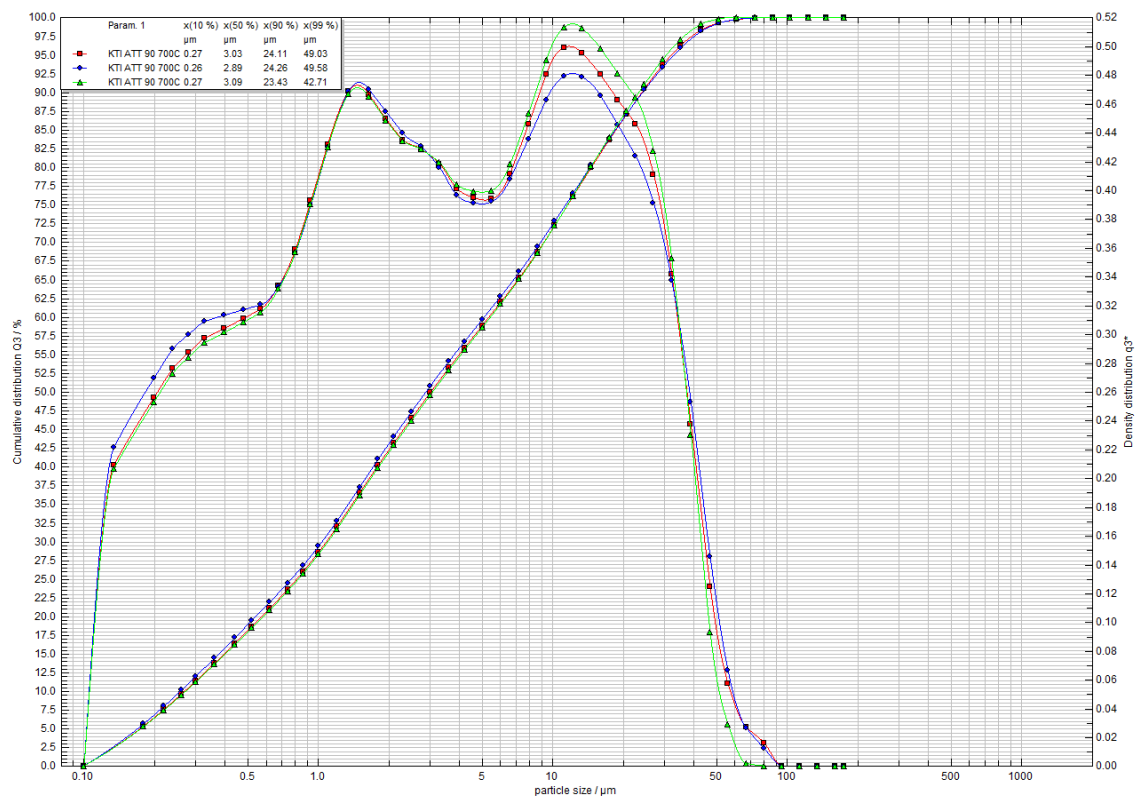
Obr. 129 Křivky distribuce velikostí částic mastkové suroviny KT1 aktivované v attritoru po dobu 90 min



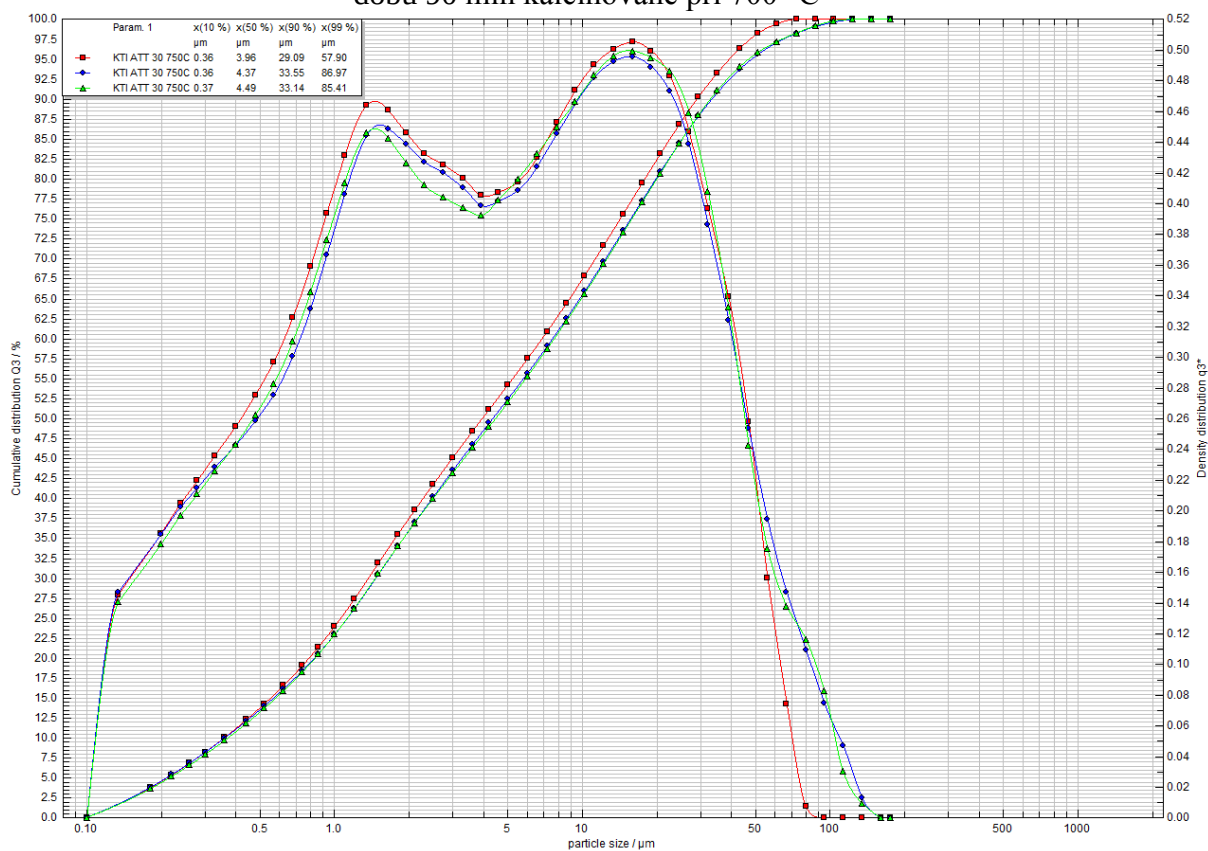
Obr. 130 Křivky distribuce velikostí částic mastkové suroviny KT1 aktivované v attritoru po dobu 30 min kalcinované při 700 °C



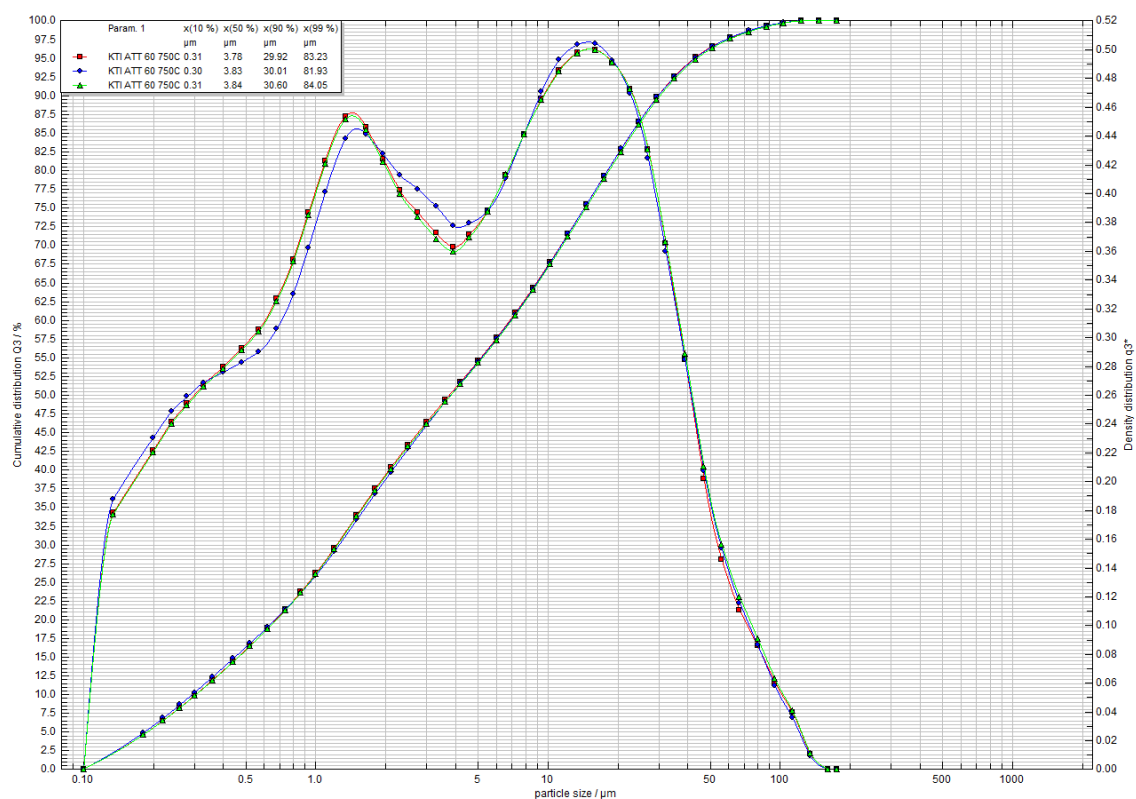
Obr. 131 Křivky distribuce velikostí částic mastkové suroviny KT1 aktivované v attritoru po dobu 60 min kalcinované při 700 °C



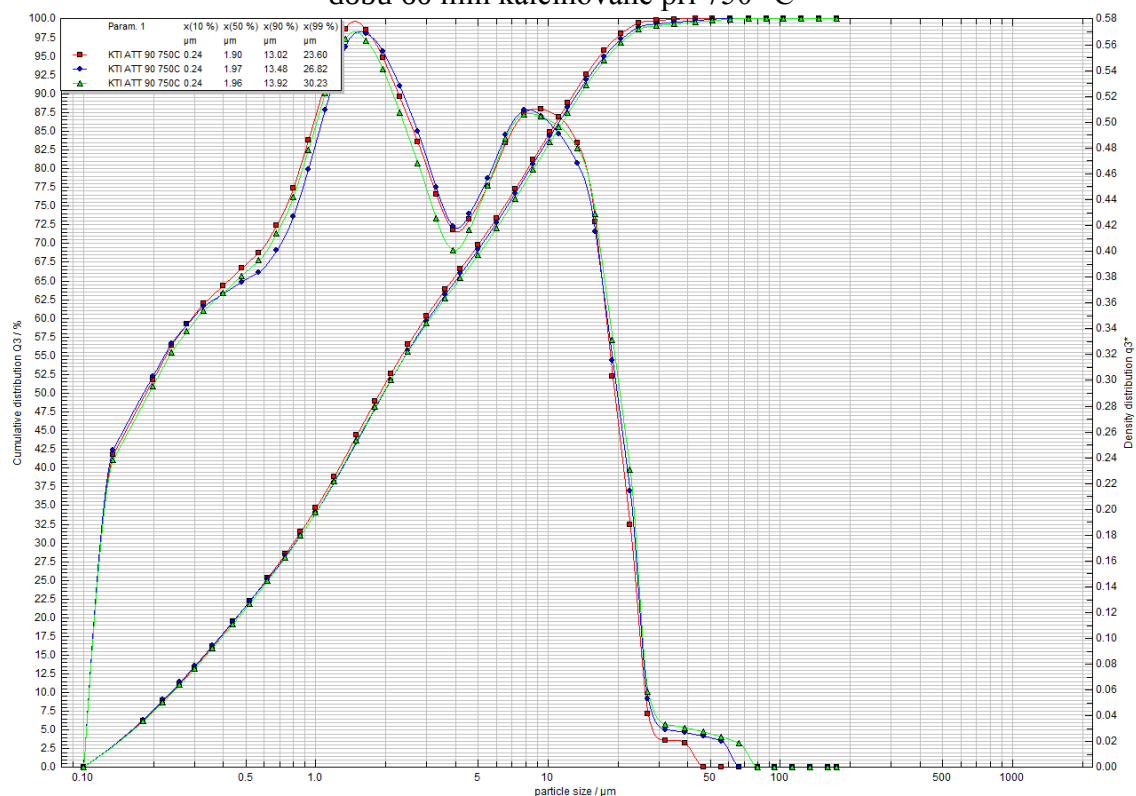
Obr. 132 Křivky distribuce velikostí částic mastkové suroviny KT1 aktivované v attritoru po dobu 90 min kalcinované při 700 °C



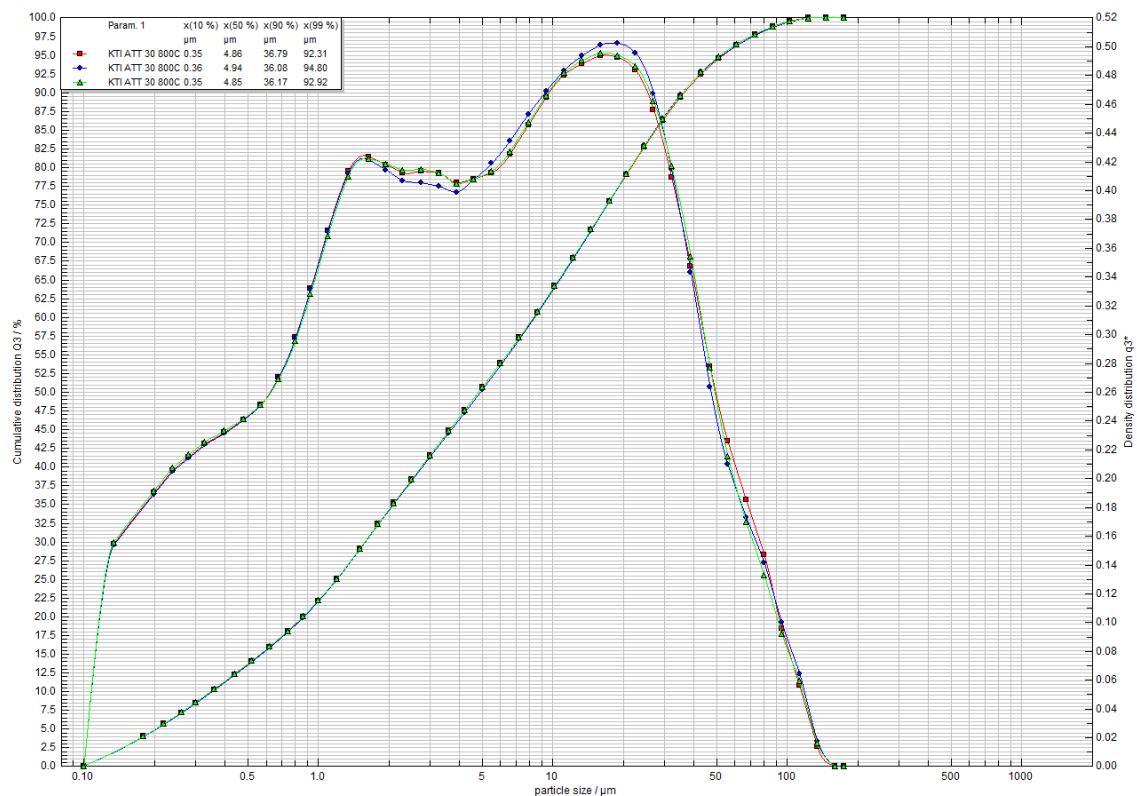
Obr. 133 Křivky distribuce velikostí částic mastkové suroviny KT1 aktivované v attritoru po dobu 30 min kalcinované při 750 °C



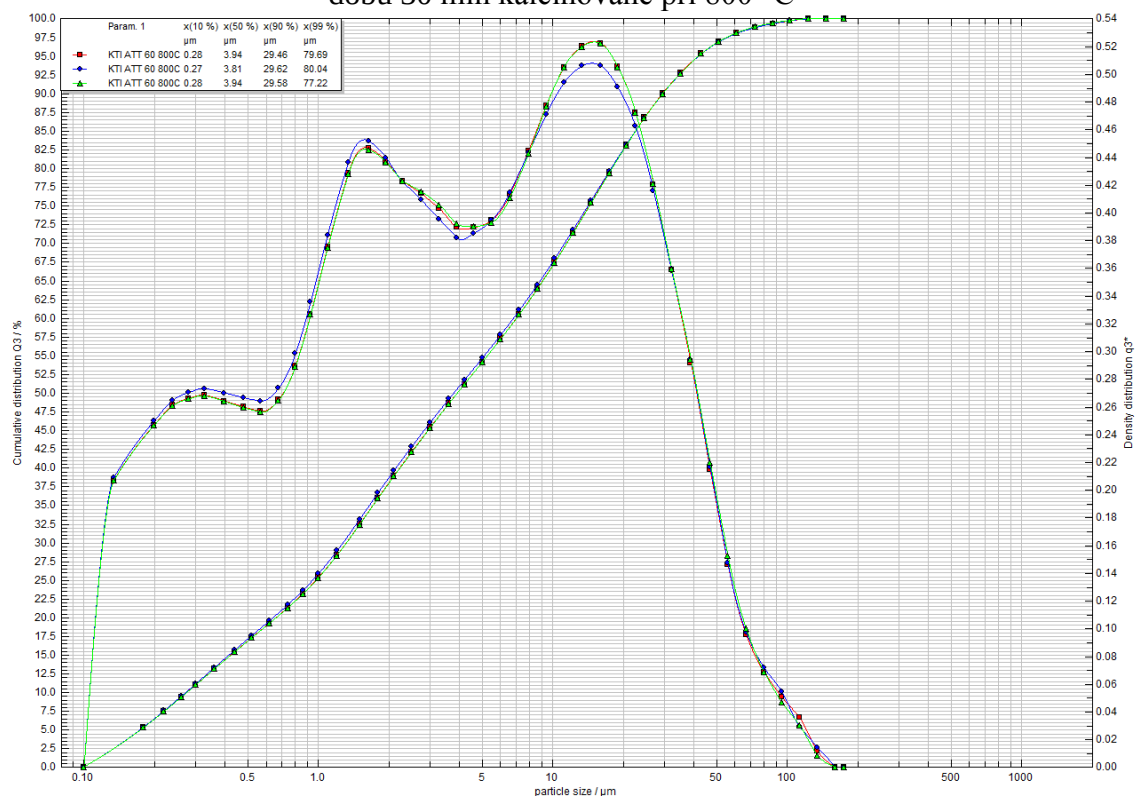
Obr. 134 Křivky distribuce velikostí částic mastkové suroviny KT1 aktivované v attritoru po dobu 60 min kalcinované při 750 °C



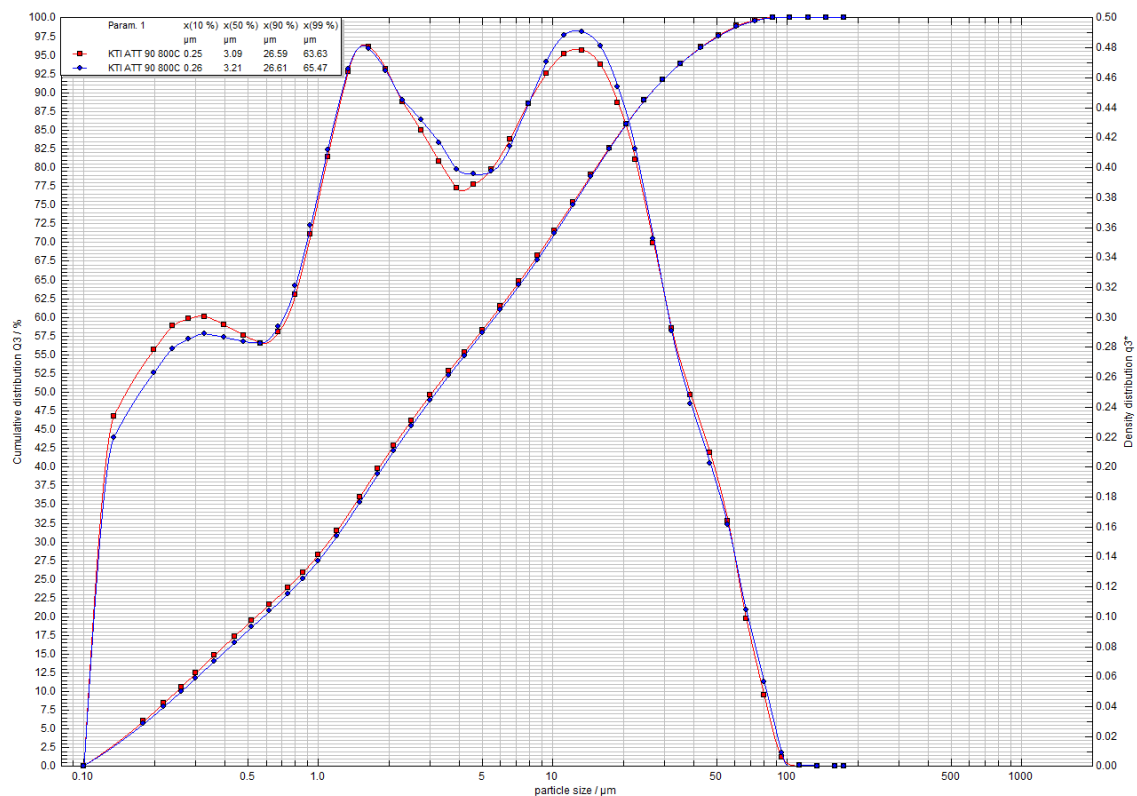
Obr. 135 Křivky distribuce velikostí částic mastkové suroviny KT1 aktivované v attritoru po dobu 90 min kalcinované při 750 °C



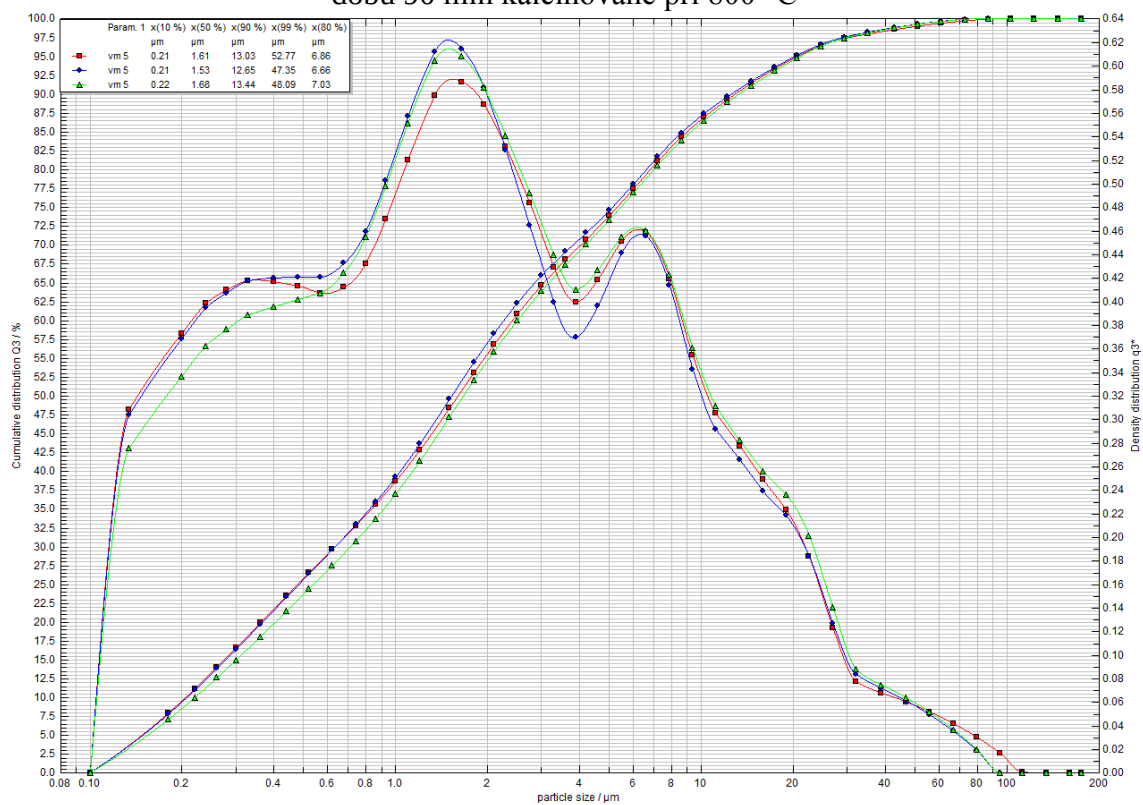
Obr. 136 Křivky distribuce velikostí částic mastkové suroviny KT1 aktivované v attritoru po dobu 30 min kalcinované při 800 °C



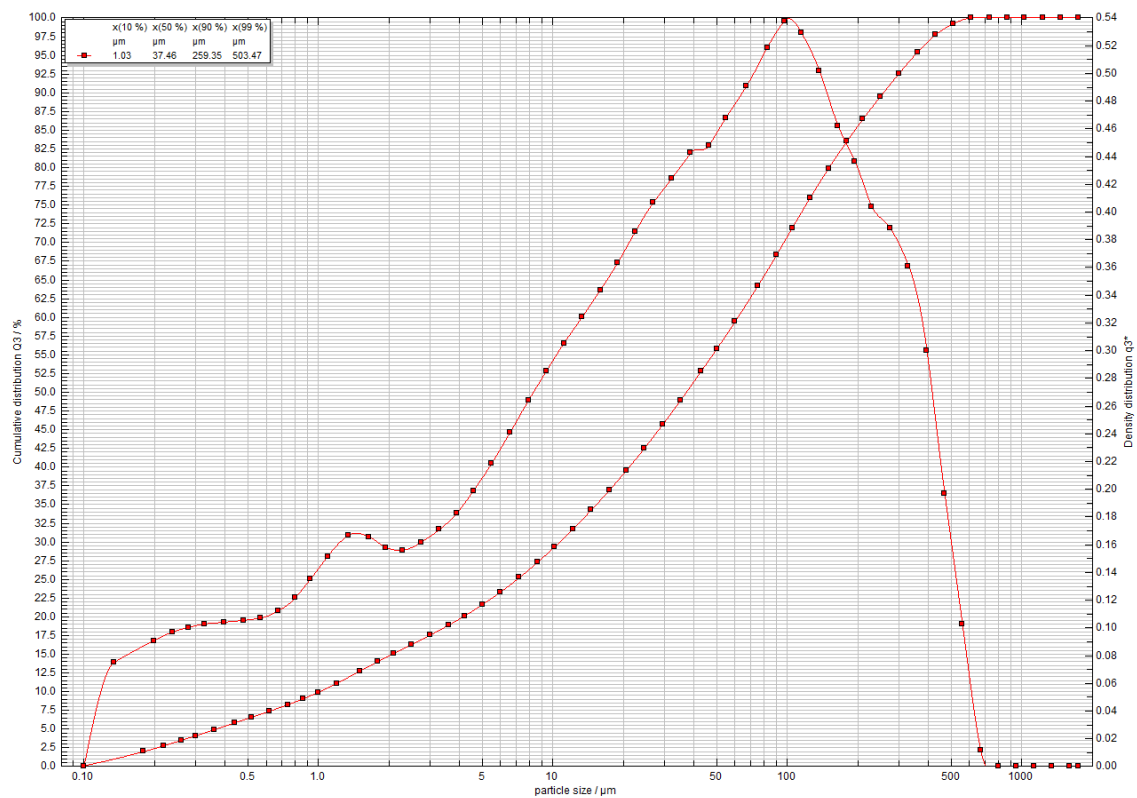
Obr. 137 Křivky distribuce velikostí částic mastkové suroviny KT1 aktivované v attritoru po dobu 60 min kalcinované při 800 °C



Obr. 138 Křivky distribuce velikostí částic mastkové suroviny KT1 aktivované v attritoru po dobu 90 min kalcinované při 800 °C



Obr. 139 Křivky distribuce velikostí částic normového písku středního mletého ve vibračním mlýně VM4 po dobu 5 min



Obr. 140 Křivky distribuce velikostí částic normového písku středního mletého v attritoru po dobu 5 min