

Štefan Csáki
Tepelné a elektrické
vlastnosti illitického ílu
v závislosti od teploty a zloženia

Tepelné a elektrické vlastnosti illitického ílu v závislosti od teploty a zloženia

Štefan Csáki

2023

Tepelné a elektrické vlastnosti illitického ílu v závislosti od teploty a zloženia

Edícia Prírodovedec č. 829

Autori: RNDr. Štefan Csáki, PhD.

Recenzenti:

doc. Ing. Patrik Dobroň, Ph.D.

Ing. Alena Golian-Stuhárová, PhD.

(c) 2022 Univerzita Konštantína Filozofa v Nitre

ISBN 978-80-558-2101-6

Obsah

Predslov	11
1 Úvod	13
2 Elektrické vlastnosti dielektrík	15
2.1 Elektrická vodivosť	15
2.1.1 Jednosmerná elektrická vodivosť.....	15
2.1.2 Striedavá vodivosť	16
2.1.3 Teplotná závislosť elektrickej vodivosti dielektrík 17	
2.1.4 Vplyv defektov na elektrickú vodivosť	18
2.2 Polarizácia dielektrík.....	19
2.2.1 Elektrónová polarizácia	19
2.2.2 Iónová polarizácia	20
2.2.3 Orientačná polarizácia	22
2.2.4 Iónovo-relaxačná polarizácia	22
2.2.5 Štrukturálna polarizácia	22
2.2.6 Celková polarizovateľnosť	23
2.2.7 Statická dielektrická konštanta.....	23
2.2.8 Komplexná permitivita.....	25
2.2.9 Dielektrické straty.....	26
3 Keramické materiály.....	28
3.1 Illit.....	28
3.2 Kremeň.....	29
3.3 Montmorillonit	30
3.4 Ortoklas	30
3.5 Popolček z ropnej bridlice.....	31
3.6 Uhličitan vápenatý	31
4 Elektrické vlastnosti keramických materiálov	32
5 Experimentálna časť	35

5.1	Príprava materiálu.....	35
5.1.1	Illitický íl	35
5.1.2	Ostrivo	36
5.1.3	Popolček zo spaľovania ropnej bridlice	36
5.1.4	Uhličitan vápenatý	37
5.1.5	Zmesi illitického ílu a popolčeku z ropnej bridlice 37	
5.1.6	Zmes illitického ílu a uhličitanu vápenatého	37
5.2	Meracie metódy	38
5.2.1	Diferenčná termická analýza	39
5.2.2	Diferenčná kompenzačná kalorimetria	39
5.2.3	Termogravimetria	41
5.2.4	Simultánna termická analýza.....	41
5.2.5	Termodilatometria.....	42
5.2.6	Analýza uvoľnených plynov	43
5.2.7	Röntgenová difrakcia.....	43
5.2.8	Meranie špecifického povrchu	44
5.2.9	Rastrovacia elektrónová mikroskopia	44
5.2.10	Distribúcia veľkosti častíc	45
5.2.11	Akustická emisia.....	45
5.2.12	Jednosmerná vodivosť	46
5.2.13	Striedavá elektrická vodivosť.....	48
5.2.14	Výpočet aktivačnej energie elektrickej vodivosti 51	
6	Výsledky a diskusia	53
6.1	Termofyzikálne a štrukturálne vlastnosti illitického ílu 53	
6.1.1	Charakterizácia vzoriek	53
6.1.2	Fyzikálne procesy počas ohrevu	54

6.2 Elektrické a dielektrické vlastnosti illitického ílu počas ohrevu	64
6.2.1 Sušenie	65
6.2.2 Uvoľňovanie fyzikálne viazanej vody	67
6.2.3 Teplotná závislosť striedavej elektrickej vodivosti a reálnej časti komplexnej permitivity	69
6.2.4 Frekvenčná závislosť striedavej elektrickej vodivosti a reálnej časti komplexnej permitivity	72
6.2.5 Teplotná závislosť jednosmernej elektrickej vodivosti illitu	75
6.3 Termofyzikálne a elektrické vlastnosti zmesí illitu a popolčeka.....	76
6.3.1 Zmes illitického ílu a popolčeka PF.....	77
6.3.2 Zmes ilitického ílu a popolčeka CFBC	87
6.4 Kryštalizácia anortitu opísaná pomocou dielektrických vlastností.....	95
6.4.1 Termofyzikálne vlastnosti zmesi illitického ílu a CaCO_3	96
6.4.2 Kryštalizácia anortitu sledovaná pomocou striedavej elektrickej vodivosti	98
Záver	102
Použitá literatúra	106
Summary	115

Predslov

Tradičná keramika a výrobky z nej sú súčasťou každodenného života už od praveku. Stáročia trvajúci výskum a vývoj mal vplyv nielen na spôsob prípravy keramických produktov, ale aj na ich zloženie. Napriek intenzívnemu študovaniu jednotlivých zložiek, existujú stále neprebádané oblasti. Jednou z týchto oblastí je aj elektrická vodivosť a elektrické vlastnosti keramik. Aktuálnosť tejto témy podčiarkuje aj to, že keramické suroviny sú dobrým kandidátom pri recyklácii rôznych odpadových materiálov, akými sú napríklad popolček, sklo, piliny a iné. Vďaka nutnosti tepelného spracovania sú tieto materiály zakomponované do štruktúry finálneho produktu, čím sa znižuje nárok aj na množstvo vstupných surovín. Navyše, mnohé takéto zmesi vykazujú lepšie vlastnosti ako jednozložkový materiál.

Cieľom tejto knihy je podať čitateľovi podrobný opis o tepelných, ale aj o elektrických vlastnostiach illitického ílu. Taktiež boli skúmané aj rôzne zmesi spomenutého ílu s popolčekom vzniknutom pri spaľovaní ropnej bridlice a s kalcitom. Popolček zo spaľovania ropnej bridlice predstavuje environmentálne riziko, nakoľko sa zväčša hromadí na skládkach a jeho znovuvyužitie dosahuje len veľmi nízky podiel produkcie.

V prvých kapitolách je poskytnutý vyčerpávajúci opis použitých materiálov (illitický íl, popolček, kalcit), ako aj opis nečistôt, ktoré sú obsiahnuté v íle (kremeň, montmorillonit, ortoklas) a o elektrických vlastnostiach dielektrík (elektrická vodivosť, polarizačné mechanizmy a pod.). V nasledujúcej časti je podaný krátky opis meracích metód a prístrojov. V experimentálnej časti sú diskutované a porovnané vlastné výsledky jednotlivých analýz. Nakoniec, v poslednej časti je ukázaná užitočnosť a všestrannosť elektrických meraní na príklade kryštalizácie anortitu.

Merania a analýzy boli vykonané na Katedre fyziky, Fakulty prírodných vied a informatiky, Univerzity Konštantína Filozofa v Nitre. Niektoré analýzy boli vykonané v spolupráci so zahraničnými

inštitúciami – Karlova univerzita, Akademia vied Českej republiky
a Tallinská technická univerzita.

1 Úvod

Keramické materiály sú dôležitou súčasťou nášho každodenného života. Boli známe a využívané už od pradávnych čias. V tých dobách ľudia vlastnými rukami formovali hlinu, aby získali požadované tvary. Tieto hliny vo väčšine prípadov obsahovali veľké množstvo kaolínu a illitických ílov. Pripravený produkt bol potom vypálený pomocou ohňa, a tak získal svoje finálne vlastnosti. Od tej doby prešiel proces výpalu, ako aj proces prípravy značným vývojom. Dnes úlohu táborového ohňa prevzali priemyselné pece a ruky človeka boli nahradené sofistikovanými strojmi. Avšak surovina ostáva v mnohých odvetviach zachovaná (hlina, íl).

Illit, pomenovaný podľa štátu Illinois v USA, sa nachádza vo viacerých íloch, ale často len vo veľmi malom množstve. Z toho priamo vyplýva, že íly s vysokým obsahom illitu sú v prírode vzácne. Illitický íl ťažený v severovýchodnom Maďarsku, pri obci Füzérradvány, obsahuje viac, ako 80 hm.% illitu, čo umožňuje štúdium vlastností (takmer) čistého illitu. Treba poznamenať, že illit nebol v takom širokom rozsahu skúmaný ako kaolinit.

Produkcia popolčeka ropnej bridlice značne presahuje jeho recykláciu. Z toho dôvodu sú vytvárané rozsiahle skládky, ktoré obsadzujú poľnohospodárske pôdy, alebo môžu byť aj príčinou environmentálnych problémov. Z tohoto dôvodu, využitie daného odpadového materiálu v keramickom priemysle môže znížiť jeho množstvo na skládkach a zároveň znížiť cenu produktu (popolček je lacnejší a dostupnejší ako napríklad illit).

Keramické materiály sú veľmi dôležité, obzvlášť pri príprave elektrických izolátorov, a preto znalosť ich elektrických vlastností je mimoriadne dôležitá. Napriek tomu, len pár vedeckých publikácií sa venuje skúmaniu striedavej a jednosmernej elektrickej vodivosti keramických materiálov.

Úlohou tejto knihy je podať čitateľovi podrobný opis elektrickej vodivosti illitického ílu a jeho zmesi s kalcitom a popolčekom z

ropnej bridlice. Určenie majoritných nosičov náboja poskytne výrazný príspevok k pochopeniu mechanizmu elektrickej vodivosti. Elektrické vlastnosti ílov a ílových minerálov neboli doposiaľ dôkladne preskúmané. Niektoré vedecké publikácie sú venované jednosmernej vodivosti, ale iba pár sa venovalo striedavej vodivosti ílových minerálov. Skúmanie elektrickej vodivosti poskytuje užitočné informácie o pohybe iónov, a tiež o dominantných nosičoch náboja. Termofyzikálne reakcie môžu viesť k zmene koncentrácie iónov prenášajúcich náboj, čo v konečnom dôsledku môže mať podstatný vplyv na teplotnú závislosť jednosmernej a striedavej elektrickej vodivosti. Navyše, frekvenčná závislosť striedavej elektrickej vodivosti môže odhaliť dominantný mechanizmus elektrickej vodivosti. Znalosť mechanizmu elektrickej vodivosti a nosičov náboja môžu pomôcť v ďalšom rozvoji najnovších metód výpalu (tzv. *flash sintering*, *spark plasma sintering* a *microwave sintering*). Z vyššie spomenutých dôvodov prinesie táto kniha podstatný príspevok k vývoju v keramickom priemysle.

Viacere termické a štrukturálne analýzy budú použité na objasnenie výsledkov merania elektrickej vodivosti. Pre úplné objasnenie elektrickej vodivosti vo vzorkách budú vykonané nasledovné termické analýzy: diferenčná termická analýza (DTA), termogravimetria (TG), analýza uvoľnených plynov (EGA), termodilatometria (DIL) a diferenčná kompenzačná kalorimetria (DSC). Fázové zloženie vzoriek (pred aj po výpale) bude určené na základe merania röntgenovej difrakcie (XRD). Štrukturálne analýzy (špecifický povrch, rozdelenie veľkosti častíc) prispievajú ďalšími cennými informáciami o štruktúre vzoriek. Vznik a šírenie trhlin počas chladenia budú skúmané pomocou metódy akustickej emisie.

2 Elektrické vlastnosti dielektrík

2.1 Elektrická vodivosť

2.1.1 Jednosmerná elektrická vodivosť

Jednosmerná elektrická vodivosť keramických materiálov je zapríčinená iónmi, ktoré preskakujú z jednej potenciálovej jamy do druhej – skokové vedenie („*hopping conduction*“) iónmi (Obrázok 2.1). V prípade neprítomnosti vonkajšieho elektrického poľa (alebo koncentračného gradientu), sú priľahlé potenciálové jamy rovnako hlboké a skoky iónov sa vyskytujú náhodne, bez uprednostňovanej orientácie a ión priemerne strávi rovnaký čas v oboch jamách. Avšak, ak sa pripojí vonkajšie elektrické pole, potenciálové jamy nadobudnú rôznu hĺbku a vytvorí sa preferovaný smer skokov jednotlivých iónov. Preferovaná orientácia skokov pozitívnych iónov je smerom k negatívnej elektróde, kým negatívne nabité ióny vykonávajú skoky prednostne smerom k pozitívnej elektróde. Jednosmerná vodivosť je určená (okrem iných parametrov, akými sú napríklad koncentrácia nosičov náboja a teplota) počtom dostupných stavov. Iónu musí byť dodané určité množstvo energie, aby došlo k preskoku na najbližšie dostupné voľné miesto. Táto energia sa nazýva aktivačnou energiou. Množstvo tejto energie závisí od energetickej bariéry, ktorá musí byť prekonaná. Aktivačná energia elektrickej vodivosti je vyjadrená Arrheniovým vzťahom

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right), \quad (2.1)$$

kde σ_0 je predexponenciálny faktor, E_A je aktivačná energia elektrickej vodivosti, k je Boltzmanova konštanta a T je termodynamická teplota. Vyššie uvedený vzťah pre elektrickú vodivosť je možné porovnať so vzťahom pre difúziu. Vzťah, ktorý spája tieto dva fenomény sa nazýva Nernst-Einstenovou rovnicou

$$\frac{\sigma}{D_d} = \frac{nq^2}{kT}, \quad (2.2)$$

kde n je koncentrácia dominantných nosičov náboja, D_d je koeficient difúzie a q je náboj iónov [1,2].

2.1.2 Striedavá vodivosť

Okrem migrácie voľných nosičov náboja na dlhé vzdialenosti, v prípade jednosmernej vodivosti, musí byť braný do úvahy pri striedavej vodivosti aj príspevok viazaných nosičov náboja (dipólov). Z toho vyplýva, že striedavá vodivosť materiálu je vyššia, ako jeho jednosmerná vodivosť.

Striedavá vodivosť keramickej vzorky (meraná dvomi elektródami) môže byť vyjadrená náhradnou schémou rezistora a kondenzátora v paralelnom zapojení. Admitancia vzorky je potom vyjadrená vzťahom

$$\mathbf{Y} = G + iB, \quad (2.3)$$

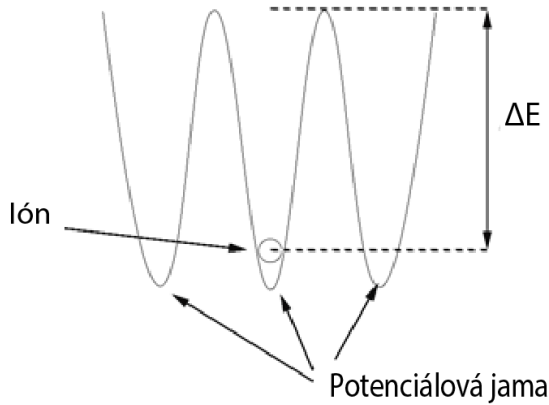
kde i je imaginárna jednotka, $G = 1/R$ vyjadruje vodivosť a B je susceptancia. Susceptancia môže byť kapacitná (B_C) alebo indukčná (B_L) a závisí od použitého materiálu

$$B_L = \frac{1}{i\omega L}, \quad (2.4)$$

$$B_C = i\omega C. \quad (2.5)$$

U väčšiny dielektrík dominuje kapacitná zložka susceptancie, čo je priamym následkom nedostatku nosičov náboja.

Pri nízkych frekvenciách dominujú skoky iónov na dlhé vzdialenosti (Obrázok 2.1), čo znamená, že striedavá vodivosť je podobná jednosmernej vodivosti. Rozdiel treba hľadať v striedavom vonkajšom poli. Kým v prípade jednosmernej vodivosti je povolený pohyb iónov iba „dopredu“, v prípade striedavej vodivosti ióny môžu vykonávať skoky tam aj späť. Interakcie krátkého dosahu sa so zvyšovaním frekvencie stávajú dôležitými a príspevok od elektrickej polarizácie sa zvyšuje.



Obrázok 2.1: Ión v potenciálovej jame.

Z toho dôvodu pozostáva striedavá vodivosť z dvoch častí a je ju možné opísať pomocou Jonscherovej rovnice [3]

$$\sigma = \sigma_1 + A_J \omega^s \quad (2.6)$$

kde σ_1 vyjadruje jednosmernú vodivosť, A_J je konštanta, ω je frekvencia a s je exponent frekvencie. Číselná hodnota exponentu s umožňuje určenie mechanizmu elektrickej vodivosti [2,4].

2.1.3 Teplotná závislosť elektrickej vodivosti dielektrík

Elektrická vodivosť môže byť vyjadrená nasledovne

$$\sigma = qn\mu \quad (2.7)$$

kde q je náboj častíc zapojených do elektrickej vodivosti, n je ich koncentrácia a μ je ich mobilita. Zvyšovaním teploty rastie koncentrácia voľných nosičov náboja. Nosiče náboja sú uvoľnené z ich potenciálových jám a môžu sa zapojiť do mechanizmu elektrickej vodivosti. Rast koncentrácie nosičov náboja je vyjadrená vzťahom

$$n_0 = A_n \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (2.8)$$

kde predexponenciálny faktor A_n je len nevýrazne závislý na teplote. Po úspešnom skoku iónu vznikne diera s nábojom $+e$ v potenciálovej jame. Väčšie ióny (napríklad Ca^{2+}) potrebujú väčšiu energiu k opusteniu ich potenciálových jám.

V prípade, že iónová vodivosť je uskutočnená iba jedným druhom iónov, vzťah pre σ_i nadobudne nasledujúci tvar

$$\sigma_i = \frac{n_0 v \gamma^2 q^2}{6kT} \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \quad (2.9)$$

kde n_0 je koncentrácia iónov v potenciálových jamách, q je ich náboj, v je ich oscilačná frekvencia a γ je ich stredná voľná dráha [5].

Na uvoľnenie elektrónu v elektrickom izolátore je potrebná pomerne vysoká energia, preto tento typ vodivosti je pozorovateľný až pri vysokých teplotách. V prípade, že k celkovej elektrickej vodivosti prispieva viac rôznych procesov, výsledná elektrická vodivosť je určená ako súčet jednotlivých príspevkov podľa vzorca

$$\sigma = \sum A_e \exp\left(-\frac{\Delta E_e}{kT}\right) + \sum A_i \exp\left(-\frac{\Delta E_i}{kT}\right) \quad (2.10)$$

2.1.4 Vplyv defektov na elektrickú vodivosť

V každom materiáli sú prítomné odchýlky od ideálnej štruktúry (obsahuje určité defekty). Na základe charakteristiky týchto defektov, nedokonalosti mriežky, môžu byť klasifikované ako vakancie, intersticiály alebo nečistoty v podobe cudzích atómov (v mieste vakancie alebo intersticiály). Podrobný popis vzniku a typov rôznych defektov je nad rámec zamerania tejto knihy, a preto je podaný iba krátky prehľad o ich vplyvoch na elektrickú vodivosť [2].

Bodové defekty sa môžu chovať ako nabité častice, ktoré priťahujú ióny s opačným nábojom. Z toho dôvodu defekty musia byť brané do úvahy ako nosiče náboja. Výsledná elektrická vodivosť je potom daná súčtom jednotlivých príspevkov od iónov, elektrónov a defektov. Iónová vodivosť je podporovaná difúziou defektov. Mobilita defektov μ_d sa mení s teplotou podľa vzťahu

$$\mu_d = \frac{\mu_d^0}{T} \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{N_A k T}\right) \quad (2.11)$$

kde ΔH_m je zmena entalpie defektov vplyvom migrácie, μ_d^0 je limitná hodnota mobility defektov a N_A je Avogadrova konštanta [2].

2D defekty (dislokácie) sa tiež môžu chovať ako nabité častice. Hrana dislokácie nesie nenulový náboj, a tak priťahuje nosiče opačného náboja.

Póry a rôzne nečistoty (častice) sa radia medzi trojdimenzionálne defekty. Póry nemajú výrazný vplyv na elektrickú vodivosť, kým je zachovaná kontinuita vodivej matrice. Dôvodom je, že elektrický odpor vzduchu v póroch je vyšší ako elektrický odpor materiálu.

Ak sú prítomné nečistoty, energetická bariéra (ΔE na Obrázku 2.1) môže byť znížená. Z toho vyplýva, že nečistoty môžu viesť k nárastu elektrickej vodivosti.

2.2 Polarizácia dielektrík

Dielektrické materiály patria medzi elektrické izolátory. Polarizačné javy v dielektriku je možné pozorovať v prípade, že sa pripojí externé elektrické pole. Tieto javy zahŕňajú tvorbu nových dipólových momentov (indukované dipóly) a prednostnú orientáciu už existujúcich. Z toho plynie, že výsledný súčet dipólových momentov bude nenulový.

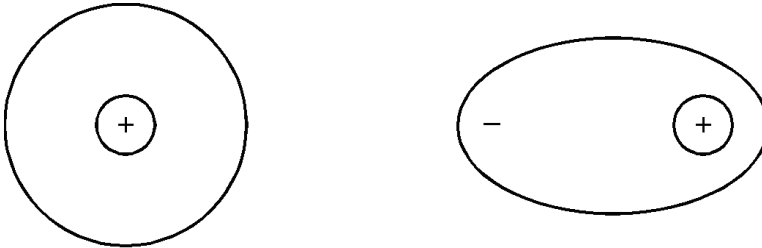
2.2.1 Elektrónová polarizácia

Elektrónová polarizácia je pozorovateľná v každom dielektrickom materiáli. Keď je atóm vystavený pôsobeniu vonkajšieho poľa, elektróny obiehajúce jadro sa posunú (ich dráha sa zdeformuje). Elektrónová polarizácia dokáže veľmi rýchlo reagovať na zmeny externého elektrického poľa ($10^{-14} - 10^{-15}$ s). Trajektória elektrónu sa zdeformuje ako je prezentované na Obrázku 2.2. Takto sa vytvorí dipól, ktorý neprestane existovať, kým účinkuje externé elektrické

pole. Dipóly, ktoré existujú len za prítomnosti externého elektrického poľa, sa nazývajú *indukovanými dipólmi*. Moment indukovaného dipólu (\mathbf{p}) závisí od intenzity externého elektrického poľa podľa nasledovného vzťahu

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E} \quad (2.12)$$

kde α je polarizovateľnosť materiálu a \mathbf{E} je intenzita pôsobiaceho elektrického poľa.



Obrázok 2.2: Deformácia trajektórie elektrónu

2.2.2 Iónová polarizácia

Iónová polarizácia nastáva v prípade, keď jednotlivé ióny, z ktorých kryštál pozostáva, sú vychýlené z ich rovnovážnych polôh. Keďže ióny sú ťažšie ako elektróny, ich reakcia na pôsobiace elektrické pole je pomalšia ($10^{-12} - 10^{-13}$ s). Ak pôsobí vonkajšie elektrické pole, pozitívne nabité ióny sa vychýlia smerom k negatívnej elektróde, kým negatívne nabité ióny smerom k pozitívnej elektróde. Táto výchylka je rovnaká pre obidva typy iónov a vzdialenosť medzi pozitívnym a negatívnym iónom je možné opísať nasledovným vzťahom

$$r = r_0 + 2 \Delta r \quad (2.13)$$

kde r_0 je rovnovážna vzdialenosť medzi iónmi ($E = 0$) a Δr je posunutie iónov. Elektrónové obaly iónov tiež interagujú, čo vedie k odpudivej sile vyjadrenej rovnicou

$$F_R = -\frac{dE_R}{dr} = -\frac{g}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{-jr^{j-1}}{r^{2j}} \right) = \frac{jg}{4\pi\epsilon_0 r^{j+1}} \quad (2.14)$$

kde j a g sú konštanty opisujúce iónový pár, E_R je energia odpudzovania a ε_0 je permitivita vákua ($8,85 \times 10^{-12}$ F/m). Iónový pár je v rovnovážnej polohe, ak sa odpudivá sila rovná Coulombovej príťažlivej sile (F_C).

Tento prípad nastáva, ak nie je aplikované externé elektrické pole

$$\frac{jg}{4\pi\varepsilon_0 r_0^{j+1}} = \frac{Q^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0^2} \quad (2.15)$$

odkiaľ získame pre g

$$g = \frac{Q^2 r_0^{j-1}}{j} \quad (2.16)$$

a substitúciou do vzťahu 2.14 máme

$$F_R = \frac{Q^2 r_0^{j-1}}{4\pi\varepsilon_0 r_0^{j+1}} \quad (2.17)$$

V prípade, že je prítomné externé elektrické pole, na ión pôsobia tri sily. V rovnovážnom stave súčet týchto síl je rovný nule ($QE + F_R - F_C = 0$)

$$QE = \frac{Q^2}{4\pi\varepsilon_0 (r_0 + 2\Delta r)^2} - \frac{Q^2 r_0^{j-1}}{4\pi\varepsilon_0 (r_0 + 2\Delta r)^{j+1}} \quad (2.18)$$

Ďalšie matematické úpravy vedú k výslednému vzťahu pre polarizovateľnosť

$$\alpha = 4\pi\varepsilon_0 \frac{(r_1 + r_2)^3}{j - 1} \quad (2.19)$$

kde r_1 a r_2 sú polomery iónov. Tento vzťah zdôrazňuje, že iónová polarizácia je vyššia pre ióny s väčším polomerom.

Obidva doteraz opísané druhy polarizácie sa vzťahujú na viazané nosiče náboja, ktoré môžu byť vychýlené len v malom rozsahu.

2.2.3 Orientačná polarizácia

V prípade orientačnej polarizácie sa dipóly obsiahnuté v materiáli môžu voľne otáčať, ako napríklad molekuly vody, ktoré sú jedným zo zložiek skúmaného materiálu. Každá molekula vody sa chová ako dipól. Pokiaľ nie je prítomné externé elektrické pole, dipóly sú orientované náhodne a výsledný dipólový moment je nulový. Avšak, ak sa priloží vonkajšie elektrické pole, molekuly vody sa orientujú v smere poľa, čo vedie k vzniku nenulového výsledného dipólového momentu molekúl vody. Tento typ polarizácie je závislý od teploty. Nad určitou teplotou orientačná polarizácia zaniká z dôvodu, že usporiadanie dipólov sa poruší. Na druhej strane, s rastúcou teplotou väzbové sily klesajú, čo podporuje mechanizmus polarizácie.

2.2.4 Iónovo-relaxačná polarizácia

O iónovo-relaxačnej polarizácii hovoríme, ak je migrácia iónov orientovaná. Tepelné zrážky uvoľňujú ióny z ich potenciálových jám, a následne vplyvom vonkajšieho elektrického poľa sú prenášané k najbližšej dostupnej potenciálovej jame. Nadbytočná energia sa uvoľní vo forme tepla. Takéto presuny iónov môžu viesť k vytvoreniu oblastí s nekompenzovaným nábojom, keďže na pôvodnom mieste iónu sa vytvorí nekompenzovaný náboj s opačným znamienkom.

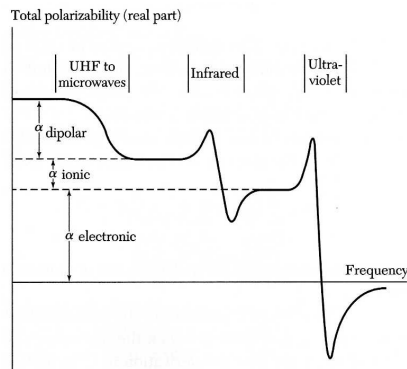
2.2.5 Štruktúralna polarizácia

Niektoré nehomogénne materiály v prítomnosti vonkajšieho elektrického poľa môžu obsahovať makroskopicky polarizované oblasti. V týchto oblastiach celkový dipólový moment je nenulový a chovajú sa ako objemové náboje.

Iónovo-relaxačná a štruktúralna polarizácia sú relatívne pomalé, keďže posuny iónov sa uskutočňujú na väčšie vzdialenosti. Z tohoto dôvodu tieto dva druhy polarizácie zanikajú rýchlejšie ako iónová alebo elektrónová polarizácia.

2.2.6 Celková polarizovateľnosť

Celková polarizovateľnosť je súčet príspevkov od iónov, elektrónov, atď. Ako to vyplýva z predchádzajúcich opisov, polarizovateľnosť je frekvenčne závislá veličina. Pri nízkych frekvenciách všetky druhy polarizácie sú účinné a polarizovateľnosť dosahuje svoju najvyššiu hodnotu. Ak hodnota frekvencie presiahne určitú hranicu, orientačná polarizácia zaniká, lebo ťažké dipóly molekúl už nie sú schopné naďalej sledovať zmeny poľa. Ďalším nárastom frekvencie zaniká aj iónová polarizácia, lebo zmeny elektrického poľa sú príliš časté a ióny nedokážu na ne reagovať. Pri vysokých frekvenciách zotrvá iba elektrónová polarizácia (Obrázok 2.3) [6,7].



Obrázok 2.3: Závislosť polarizačných mechanizmov od frekvencie [6].

2.2.7 Statická dielektrická konštanta

Dve paralelné plošné elektródy o ploche A sú nabité, jedna pozitívne a druhá negatívne. Vzďialenosť (d) medzi elektródami je oveľa menšia ako ich plocha. Priestor medzi elektródami je odčerpaný (vákuum) a kapacita systému je vyjadrená nasledovne

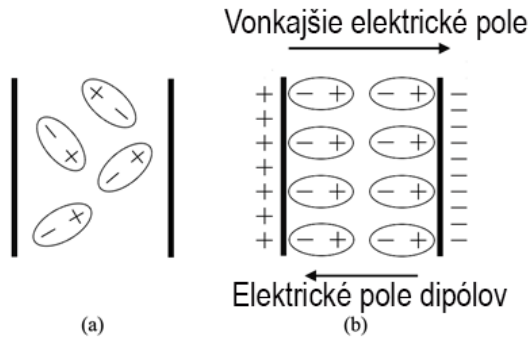
$$C_{vac} = \frac{Aq}{E_{vac}d}, \quad (2.20)$$

kde q je povrchová hustota náboja, E_{vac} je intenzita elektrického poľa medzi elektródami. Ak je vložený dielektrický materiál medzi elektródy, zatiaľ čo náboj q sa nemení, rozdiel potenciálu poklesne

a kapacita systému narastie. Relatívna permitivita (dielektrická konštanta) ϵ_r je definovaná nasledovne

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_{vac}} \quad (2.21)$$

Pokles rozdielu potenciálov je výsledkom polarizácie dielektrika (Obrázok 2.4). Vďaka tomuto javu sa vytvorí vnútorné elektrické pole opačne orientované ako vonkajšie pole [7]. Tento typ permitivity má najvyššiu hodnotu, lebo v prípade jednosmerného elektrického poľa, všetky druhy polarizácie prispievajú k výslednej hodnote. Ak je dielektrický materiál pripojený k zdroju jednosmerného poľa, elektrický prúd postupne klesá z pôvodnej hodnoty I_0 na I_{rel} . Po odpojení zdroja je rovnaký efekt pozorovateľný v opačnom smere (Obrázok 2.5).



Obrázok 2.4: Polarizácia dielektrika bez vonkajšieho poľa (a) a po priložení vonkajšieho poľa (b).

Pokles prúdu z hodnoty I_0 je opísaný rovnicou

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (2.22)$$

kde τ je relaxačná doba polarizácie, ktorá je závislá na teplote

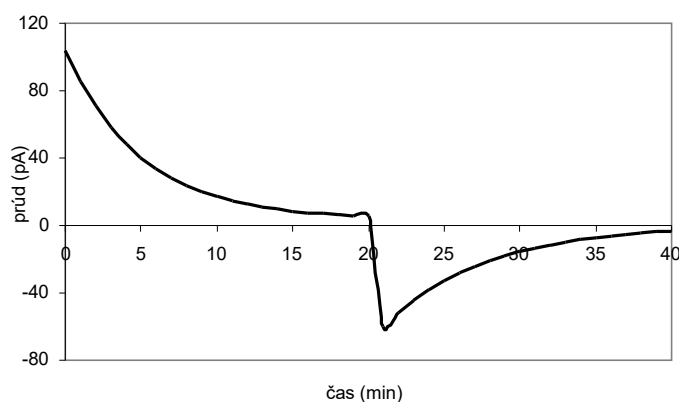
$$\tau = \frac{1}{2\nu} \exp\left(\frac{\Delta E_i}{kT}\right), \quad (2.23)$$

kde ΔE_i je aktivačná energia pohybu iónov a ν je frekvencia oscilácie iónov. Relaxačná doba závisí aj od rozmerov oblastí so slabo viazanými iónmi.

Vo všeobecnosti, je viac ako jeden polarizačný mechanizmus vo vzorke, ktoré majú rozdielne relaxačné doby a aktivačné energie. Pokles pôvodnej hodnoty prúdu je preto vyjadrený ako

$$I = \sum I_{0i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \Delta\tau_i \quad (2.24)$$

Súčin $I_{0i}\Delta\tau_i$ vyjadruje príspevok i – teho mechanizmu k celkovému prúdu [5,8].



Obrázok 2.5: Polarizačné prúdy v dielektrickom materiáli

2.2.8 Komplexná permitivita

V predchádzajúcich častiach bola popísaná permitivita v statických poliach. Permitivita v striedavých poliach sa ale líši od tej v statických. V striedavých poliach sa permitivita mení periodicky s časom (túto zmenu podstupuje aj vychýlenie D). Ak je intenzita striedavého poľa definovaná nasledovne

$$E = E_0 \cos \omega t , \quad (2.25)$$

potom vychýlenie je vyjadrené ako

$$D = D_0 \cos(\omega t - \delta) = D_1 \cos \omega t + D_2 \sin \omega t, \quad (2.26)$$

kde δ je fázový uhol vyjadrujúci oneskorenie D za intenzitou poľa E . Všeobecne D_0 je úmerné E_0 , avšak táto úmernosť je závislá od frekvencie. Z toho vyplýva, že dve frekvenčne závislé permitivity môžu byť určené ako

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{D_1}{E_0} = \left(\frac{D_0}{E_0}\right) \cos \delta, \quad (2.27)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{D_2}{E_0} = \left(\frac{D_0}{E_0}\right) \sin \delta. \quad (2.28)$$

Komplexná permitivita je potom definovaná ako

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'', \quad (2.29)$$

kde ε'' vyjadruje dielektrické straty [4,7].

2.2.9 Dielektrické straty

Frekvenčná závislosť reálnej a imaginárnej časti komplexnej dielektrickej permitivity je vyjadrené Debyeovými rovnicami

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{ei} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{ei}}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (2.30)$$

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_{ei}) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (2.31)$$

kde ε_{ei} je okamžitá polarizácia (elektrónová a iónová) a τ je relaxačná doba.

Pri veľmi nízkych frekvenciách ($\omega \ll 1/\tau$) sa reálna časť komplexnej permitivity zhoduje so statickou dielektrickou permitivitou. Je to z dôvodu, že elektrické dipóly majú dostatok času, aby nasledovali oscilácie poľa, a tak dielektrické straty zanikajú. S rastúcou frekvenciou elektrické dipóly začnú reagovať na zmeny poľa s oneskorením, a preto sa aj natáčajú s oneskorením. Pri veľmi vysokých frekvenciách ($\omega \gg 1/\tau$) sa ε' blíži k ε_{ei} [7].

Z rovnice pre ε'' vyplýva, že dielektrické straty sú najväčšie pre frekvencie ktoré spĺňajú $\omega\tau = 1$.

Poznáme rôzne druhy dielektrických strát, ktoré sú prítomné v materiáloch za prítomnosti vonkajšieho striedavého poľa [2]:

- Vodivostné straty
- Relaxačné straty
- Vibračné straty

Vodivostné straty sú pozorovateľné pri nízkych frekvenciách a súvisia s pohybom alkalických iónov (jednosmerná zložka vodivosti). Tieto straty sú zanedbateľné pri frekvenciách presahujúcich $\sim 10^2$ Hz.

Relaxačné straty sú najvyššie pri frekvencii 1 Hz (relaxačná doba dipólov v keramike je ~ 1 s) a sú pripísané oscilácii iónov medzi dvoma vysokoenergetickými bariérami. So znižovaním frekvencie sa tieto straty stávajú menšími, lebo ióny majú dostatok času na vykonanie ich pohybu. Podobne, pri vysokých frekvenciách ióny nie sú schopné sledovať zmeny poľa a relaxačné straty sú nízke.

Teplotná závislosť relaxačnej doby je vyjadrená ako

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U_A}{kT}, \quad (2.32)$$

kde U_A je aktivačná energia preskoku bariéry, k je Boltzmannova konštanta a τ_0 je asi 10^{-13} s.

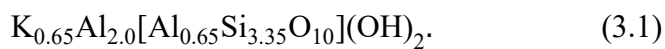
Vibračné straty sa objavujú, keď je frekvencia priloženého vonkajšieho poľa porovnateľná s vlastnou vibračnou frekvenciou iónov. Tieto straty dosahujú maximum pri frekvenciách $\sim 10^{13}$ Hz.

So zvyšovaním teploty reálna časť komplexnej permitivity narastá. Tento jav je zapríčinený relaxáciou mriežky, čo má za následok jednoduchší pohyb iónov. Nárast reálnej časti komplexnej permitivity je výraznejší pri nízkych frekvenciách, kde ióny majú dostatok času na sledovanie zmien poľa.

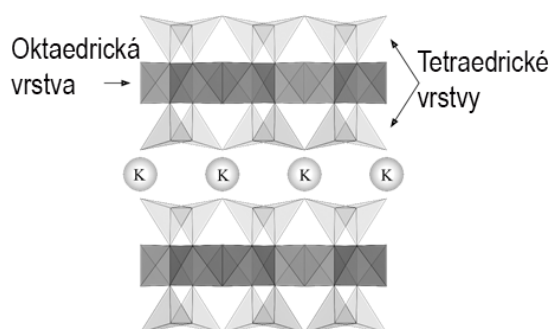
3 Keramické materiály

3.1 Illit

Pomenovanie illit, ktoré bolo prvýkrát navrhnuté Grimom a kol. [9], značí neexpandujúci dioktaedrický hlinito-draselný minerál podobný slúde s obsahom medzivrstvových kationov od 0.6 do 0.85 [10]. Dôležitosť illitu v priemysle dokazuje fakt, že je jedným zo štyroch najpodstatnejších ílových minerálov. Illit kryštalizuje v monoklinickej kryštálovej sústave. Štruktúra illitu (Obrázok 3.1) sa skladá z troch vrstiev, kde sa nachádza jedna oktaedrická vrstva (O) medzi dvoma tetraedrickými vrstvami (T). Všetky tetraedrické vrstvy obsahujú atómy Si a Al, ktoré zdieľajú 3 atómy kyslíka so susediacimi polohami. Rohy oktaédrov v oktaedrickej vrstve sú vytvárané atómami kyslíka z tetraedrickej vrstvy. V oktaédroch oktaedrickej vrstvy sú usadené atómy Al [11]. Medzi trojvrstvami T-O-T sa nachádza medzivrstvový kation, ktorým je zväčša ión K^+ . Avšak, nie všetky medzivrstvové pozície sú obsadené iónmi draslíka – tieto K-vakantné polohy sú obsadené molekulami vody [11–13]. V závislosti od usporiadania atómov kyslíka v oktaedrickej vrstve illit sa vyskytuje v rôznych polytypoch. Najbežnejšími sú illit-M1 (*trans*-vakantný) a illit-M2 (*cis*-vakantný) [10,12]. Veľkosť kryštálov sa líši podľa polytypu [13]. Íly bohaté na illit často obsahujú aj iné minerály (napríklad kremeň, kaolinit alebo smektit), ktoré sa chovajú ako nečistoty. Z toho dôvodu sú íly s vysokým obsahom illitu vzácne. Illitický íl skúmaný v rámci tejto práce bol ťažený v severovýchodnom Maďarsku a obsahuje 80 hm.% illitu, čo umožňuje skúmanie vlastností takmer čistého illitu [14,15]. Polytyp tohto illitu bol identifikovaný ako M1 [12]. Parametre elementárnej bunky daného polytypu sú $a = 5,22 \text{ \AA}$, $b = 9 \text{ \AA}$, $c = 10,19 \text{ \AA}$, $\beta = 101,6^\circ$ a zovšeobecnený chemický vzorec illitu je



Typ nečistôt závisí od oblasti ťaženia. Skúmaný illitický íl obsahuje 80 hm.% illitu, 12 hm.% kremeňa, 4 hm.% montmorillonitu a 4 hm.% ortoklasu. Spomenuté nečistoty majú vplyv nielen na termofyzikálne, ale aj na elektrické a výsledné mechanické vlastnosti keramiky pripravenej z vyššie spomenutého illitického ílu. Nasledujúce podkapitoly podajú krátky opis nečistôt obsiahnutých v skúmanom illitickom íle.



Obrázok 3.1: Štruktúra illitu.

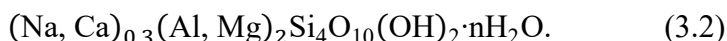
3.2 Kremeň

Jednou z najbežnejších nečistôt nachádzajúcich sa v illitických íloch je kremeň. Odstránenie alebo zníženie obsahu kremeňa je náročné kvôli podobnej veľkosti jeho častíc s časticami illitu. Kryštál kremeňa obsahuje molekuly SiO_2 , ktoré sú viazané silnou elektrickou interakciou. Kremeň vykazuje hexagonálnu symetriu [16,17]. Jeho hustota je $2,65 \text{ g/cm}^3$ a má piezoelektrické vlastnosti [18]. Kremeň má dve modifikácie, ktoré sú označené ako α a β . α -kremeň predstavuje nízkoteplotnú modifikáciu a patrí do priestorovej grupy P3221 alebo P3121. Pri teplote $573 \text{ }^\circ\text{C}$ sa α -kremeň mení na β -kremeň, čím sa zároveň mení aj jeho symetria na P6222 alebo P6422 [16,19]. Táto premena tiež vedie k nárastu objemu (0,7 %). Všeobecne, β -kremeň vykazuje väčšiu symetriu ako nízkoteplotná

modifikácia. Keďže kremeň nevstupuje do reakcie so surovým ílom, íl obsahujúci túto nečistotu môžeme považovať za zmes viacerých nezávislých minerálnych fáz.

3.3 Montmorillonit

Ďalší minerál, ktorý sa často vyskytuje vo forme nečistoty v illitických íloch je montmorillonit, ktorý sa tvorí v alkalickom prostredí. Patrí do skupiny smektitov (minerálov) vykazujúcich symetriu $C2/m$ a monoklinickú štruktúru. Parametre základnej bunky sú $a = 5,17 \text{ \AA}$, $b = 8,94 \text{ \AA}$, $c = 9,95 \text{ \AA}$, $\beta = 99,9^\circ$ [18]. Podobne ako illit, montmorillonit má tiež 2:1 vrstvovú štruktúru (T-O-T) s nerovnováhou náboja 0,66. Nedostatok náboja je vyrovnaný vymeniteľnými kationmi medzi vrstvami, najčastejšie ióny Na alebo Ca. Na základe dominantného vymeniteľného kationu, montmorillonity delíme ďalej na Na- a Ca-montmorillonity. Montmorillonity vykazujú vysoký náboj vrstvy, vysoký špecifický povrch (jemné častice), vysokú viskozitu a vynikajúcu schopnosť absorbovať vodu. Priemerná hustota minerálu je $2,35 \text{ g/cm}^3$ a jeho zovšeobecnená formula je



Montmorillonity sú široko využité ako bariéry pre pohyb vody, na peletizáciu železných rúd, v poľnohospodárstve, potravinárstve, a pod. [18,20]

3.4 Ortoklas

Ortoklas patrí do skupiny živcov, bližšie k draslíkovým živcom. Živce sú často využívané v keramickom priemysle na podporu vytvárania sklenej fázy počas spekania. Ortoklas kryštalizuje v monoklinickej sústave a má symetriu $C2/m$. Parametre základnej bunky sú $a = 8,56 \text{ \AA}$, $b = 12,96 \text{ \AA}$, $c = 7,30 \text{ \AA}$, $\beta = 116,07^\circ$ a chemická formula ortoklasu je



Teoretická hustota minerálu je $2,56 \text{ g/cm}^3$ [18].

3.5 Popolček z ropnej bridlice

Napriek environmentálnym dopadom je spaľovanie ropnej bridlice stále využívané vo viacerých krajinách na výrobu elektrickej energie. Popol sa vytvára ako odpadový produkt. Skúmanie znovuvyužitia tohoto odpadu je veľmi aktuálny a je predmetom viacerých prebiehajúcich výskumov. Popolčeky zo spaľovania ropnej bridlice, ako aj popolčeky po spaľovaní uhlia, sú bohaté na voľný kalcit (CaO), anhydrit (CaSO_4) a kremeň (SiO_2), čo podporuje ich možné znovuvyužitie vo viacerých oblastiach priemyslu. Nevýhodou použitia popolčeka je obsah ťažkých kovov. Bolo dokázané, že ak štruktúra finálneho produktu je sklená, tieto ťažké kovy ostávajú zakotvené v štruktúre [21]. Zloženie popolčeka závisí okrem iného aj na metóde spaľovania.

Najviac popolčeka z ropnej bridlice produkuje z európskych krajín Estónsko (5 – 7 miliónov ton ročne). Napriek jeho vysokému množstvu sa iba malá časť používa ako druhotná surovina, najmä v stavebných materiáloch, pri stavbe ciest a v poľnohospodárstve [22].

3.6 Uhličitan vápenatý

Uhličitan vápenatý je jedným z najhojnejších minerálov v prírode. Je bežne využívaný v priemysle pri výrobe papiera, farieb, plastov, a pod. Chemický vzorec uhličitanu vápenatého je CaCO_3 . Kryštalizuje v hexagonálnej sústave so symetriou $2/m$ a jeho teoretická hustota dosahuje $2,71 \text{ g/cm}^3$. Parametre základnej bunky kalcitu sú $a = 4,99 \text{ \AA}$, $c = 17,06 \text{ \AA}$ [18,23]. Kalcit je pridaný k illitu na dosiahnutie stochiometrického zloženia anortitu.

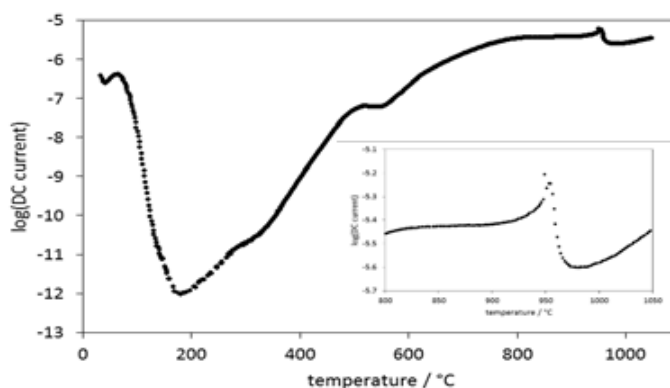
4 Elektrické vlastnosti keramických materiálov

Len niekoľko publikácií sa venuje elektrickým vlastnostiam illitu a kaolinitu. Meranie elektrickej vodivosti napomáha k pochopeniu migrácie iónov vo vzorke a zároveň podáva informácie o štrukturálnych zmenách v materiáli [24].

Keramické materiály patria k dielektrickým materiálom. Elektrická vodivosť tradičných surových keramických materiálov je zapríčinená pohybom H^+ , OH^- , K^+ , Na^+ a Ca^{2+} iónov. Okrem toho, nečistoty nachádzajúce sa v materiáli môžu tiež prispieť k elektrickej vodivosti. Vyššie spomenuté nosiče náboja vznikajú disociáciou fyzikálne alebo chemicky viazanej vody (H^+ a OH^-), a/alebo pochádzajú z nečistôt [24–27].

Niekoľko publikácií bolo venovaných jednosmernej elektrickej vodivosti kaolínu [8,24,25,27] a jeho zmesiam s rôznymi nečistotami a prísadami [26]. Krivka závislosti jednosmernej elektrickej vodivosti kaolínu od teploty (Obrázok 4.1) môže byť rozdelená na päť častí. Prvá časť zodpovedá teplotnému intervalu od 20 °C do 200 °C. Pri týchto teplotách je elektrický prúd vedený produktmi disociácie molekúl fyzikálne viazanej vody [24,25]. Tieto molekuly sa nachádzajú v póroch a ich príspevok vedie k maximu elektrickej vodivosti pri teplote 60 °C. So zvyšovaním teploty sa fyzikálne viazaná voda vyparuje, čo vedie k znižovaniu počtu voľných nosičov náboja, dôsledkom čoho elektrická vodivosť klesá [24,26]. Mechanizmu elektrickej vodivosti sa venovali autori v práci [28] pre teploty do 275 °C. Bolo zistené, že elektrická vodivosť je zapríčinená pohybom OH^- molekúl, ktoré sa nachádzajú na prstenci SiO_4 tetraédrickej vrstvy. Aktivačná energia elektrickej vodivosti dosahuje hodnotu 0,35 eV, v súlade s výsledkami publikovanými v [25]. Po vyparení fyzikálne viazanej vody zo vzorky sa stanú ióny K^+ a Na^+ dominantnými nosičmi náboja. Aktivačná energia elektrickej vodivosti až do teploty 450 °C (začiatok dehydroxylácie) dosahuje hodnotu 1,03 eV [24,25]. Autori v práci [26] získali vyššiu

aktivačnú energiu v danom intervale, číselne 1,53 eV. Počas dehydroxylácie OH^- ióny oktraédrickej vrstvy sú dominantnými nosičmi náboja s aktivačnou energiou vodivosti 0,30 eV v celom teplotnom intervale dehydroxylácie [28]. S pokračujúcou dehydroxyláciou OH^- ióny vytvárajú molekuly vody. Časť iónov sa spojí s alkalickými iónmi K^+ alebo Na^+ a vytvoria sa elektrické dipóly. Opísaný proces vedie k poklesu jednosmernej elektrickej vodivosti [24,25]. Po skončení dehydroxylácie sa dominantnými nosičmi náboja stávajú ióny K^+ , Na^+ a Ca^{2+} . Následné maximum pri teplote 970 °C je spôsobené premenou metakaolinitu na Al-Si spinel. Počas tejto reakcie, ióny Al^{3+} a O^{2-} zmenia svoje pozície [24,26]. Aktivačná energia elektrickej vodivosti dosahuje hodnotu 0,78 eV [25].



Obrázok 4.1: Teplotná závislosť jednosmernej elektrickej vodivosti kaolínu.

Vložený obrázok: Pokles jednosmernej elektrickej vodivosti počas premeny metakaolinitu na Al-Si spinel [24].

Vplyv technologickej textúry na elektrickú vodivosť keramických materiálov bol skúmaný v [29]. Bolo zistené, že elektrická vodivosť je vyššia paralelne s bazálnou rovinou ako kolmo na ňu. Navyše, proces dehydroxylácie začal pri nižších teplotách v prípade vzoriek s radiálnou textúrou ako pri vzorkách s paralelne orientovanou textúrou.

Bolo ukázané, že pri izbovej teplote polarizačné a depolarizačné prúdy pozostávajú z troch procesov, ktoré môžu byť opísané exponenciálnymi závislosťami [8]. Prvým procesom, s najkratšou relaxačnou dobou, je skok H^+ iónov v molekulách vody. Druhým procesom je rozptyl týchto iónov nabitými defektmi na povrchu kryštálov kaolinitu. Tretí mechanizmus súvisí s pohybom OH^- iónov, ktorých mobilita je nízka. Nosičmi náboja sú tak elektróny, ako aj ióny.

Na rozdiel od kaolinitu, iba veľmi málo publikácií je venovaných elektrickým vlastnostiam illitu a illitickým ílom. V [30] bola skúmaná polarizácia illitickej vzorky pri rôznych teplotách. Bolo zistené, že v teplotnom intervale od 450 °C do 1200 °C prevažuje iónová zložka polarizácie a dominantnými nosičmi náboja sú ióny K^+ , H^+ a OH^- . Polarizačné prúdy klesali s časom v podobe mocninatej funkcie, ktorá je spojená s prítomnosťou rôznych druhov polarizácie.

Rozdiely v uvoľňovaní fyzikálne viazanej vody medzi illitom a kaolinitom boli skúmané v [31]. Bolo ukázané, že uvoľňovanie fyzikálne viazanej vody prebieha v prípade kaolinitu v dvoch krokoch. Na rozdiel od toho, v prípade illitu sa fyzikálne viazaná voda vyparuje v troch krokoch.

Striedavá vodivosť kaolinitu a illitu je veľmi málo prebádaná. Striedavá vodivosť illitického ílu bola skúmaná v [32]. Autori na základe Nyquist-ových grafov zistili, že striedavá vodivosť do 595 °C je intragranulárneho charakteru. Nad touto teplotou sa objavil vplyv medzizrnných efektov (zrno, hranice zrn).

Elektrickým vlastnostiam porcelánovej zmesi sa venovali autori v [33]. Aktivačná energia elektrickej vodivosti bola určená v teplotných oblastiach uvoľňovania fyzikálne viazanej vody (< 1 eV) a nad 500 °C (1,14 eV). Bolo zistené, že vznik sklenej fázy podporuje elektrickú vodivosť.

5 Experimentálna časť

5.1 Príprava materiálu

Surové keramické materiály boli získané vo forme heterogénnej zmesi illitického ílu a/alebo kaolínu s kremeňom a živcom, a tiež s ďalšími organickými a neorganickými nečistotami. Najčastejšími nečistotami v surových materiáloch sú fylosilikáty (najmä montmorillonit a chlorit) a oxidy kovov (hematit, TiO_2). Okrem toho, veľkosti častíc jednotlivých nečistôt sa líšia, kvôli čomu je potrebná ďalšia úprava materiálu. Táto príprava musí byť prispôsobená naplneniu požiadaviek výsledného produktu. Navyše, z priemyselného hľadiska by mala byť ekonomicky prijateľná a čo najjednoduchšia. Z toho plynie, že metódy prípravy aplikované pre rôzne suroviny môžu byť rozdielne (mletie za sucha, miešanie mokrou cestou, atď.). V nasledujúcej časti bude podaný popis prípravy materiálu, ktorý bol použitý v tejto knihe.

5.1.1 Illitický íl

Nespracovaný illitický íl pozostával z častíc s rozdielnymi veľkosťami – od mikro častíc, až po hrudy, ktorých rozmery presiahli aj desiatky mm. Illitický íl bol preto najprv rozdrvený mechanickým náradím (kladivo). Po tomto kroku najväčšie častice boli rozdrvené a íl bol pripravený na ďalšie spracovanie. V ďalšom kroku prebehlo sušenie pripraveného ílu v laboratórnej peci pri teplote $110\text{ }^\circ\text{C}$. Po vysušení bol íl mletý pomocou planetárneho guľového mlynu Retsch PM100 po dobu 5 min pri 350 rpm. Nasledovalo preosievanie pripraveného prášku prístrojom Retsch AS200. Tento postup bol opakovaný až do chvíle, kým 90 hm.% pôvodného materiálu neprešlo sitom s otvorom $100\text{ }\mu\text{m}$. Dominantnou zložkou takto pripraveného materiálu bol illit (80 hm.%), čo umožňuje skúmanie vlastností takmer čistého illitu.

5.1.2 Ostrivo

Ostrivo je neplastická zložka, ktorá bola pridaná k niektorým pripravovaným zmesiam na zníženie zmrašťovania vzorky vplyvom výpalu. Bol pripravený výpalom plastickej zložky – ílu – na teplote 1100 °C s 1 h výdržou na tejto teplote. Po tepelnom spracovaní bolo ostrivo pomleté a preosiate, aby bol získaný prášok s veľkosťou častíc < 100 µm. Takto pripravený materiál mal podobné zloženie ako surový, ale počas ohrevu už v ňom neprebehnú žiadne fyzikálne alebo chemické reakcie.

5.1.3 Popolček zo spaľovania ropnej bridlice

Popolčky zo spaľovania ropnej bridlice skúmané v tejto práci boli získané z dvoch rôznych spaľovacích metód, ktoré sú bežne využívané v elektrárnach: práškové spaľovanie (ang. pulverized firing, PF) a cirkulačné spaľovanie fluidného lôžka (ang. circulating fluidized bed combustion, CFBC). Popolčky boli získané z Estónskej elektrárne v spolupráci s Tallinskou Technickou Univerzitou.

Popolčky zo spaľovania ropnej bridlice boli v práškovej forme, a teda už nebolo potrebné ďalšie mletie. Pred samotnou prípravou vzoriek boli popolčky zmiešané s destilovanou vodou a následne boli zakryté na 48 hodín. Cieľom tohto kroku bola prevencia reakcie voľného CaO s vodou počas prípravy vzoriek. Počas tejto doby voľné CaO reagovalo s vodou a vytvorilo sa Ca(OH)₂. Následne bola zmes sušená voľne na vzduchu pri laboratórnych podmienkach. Ca(OH)₂ reagovalo so vzdušným CO₂, čo viedlo k tvorbe CaCO₃ podľa vzorca



Zmes bola následne sušená v laboratórnej peci pri 120 °C, mletá v planetárnom guľovom mlyne po dobu 3 min a preosiate pod 200 µm.

5.1.4 Uhlíčan vápenatý

Uhlíčan vápenatý (čistota 99,9%) bol získaný v práškovej forme. Vďaka tomu už nebola nutná ďalšia príprava.

5.1.5 Zmesi illitického ílu a popolčeka z ropnej bridlice

Zmesi illitického ílu a popolčeka zo spaľovania ropnej bridlice (PRB) boli pripravené z troch zložiek: illitický íl, ostrivo a PRB. Po príprave jednotlivých zmesí, prášková zmes bola zmiešaná v surovom stave bez pridania vody. Zoznam pripravených zmesí (z oboch druhov popolčeka) je znázornený v Tabuľke 5.1. K takto pripraveným zmesiam bola následne pridaná destilovaná voda, aby vznikla plastická hmota, ktorá bola potom použitá na výrobu jednotlivých vzoriek ručným natláčaním do foriem. Pripravené vzorky mali rozmery $13 \times 13 \times 250 \text{ mm}^3$ a boli sušené voľne na vzduchu.

Tabuľka 5.1: Zmesi illitického ílu a popolčeka z ropnej bridlice

Vzorka	Obsah ílu (hm.%)	Ostrivo (hm.%)	PRB (hm.%)
Illit	100	0	0
Illit+PRB2	60	20	20
Illit+PRB4	60	0	40

5.1.6 Zmes illitického ílu a uhlíčan vápenatého

Zmes illitického ílu a uhlíčan vápenatého bola pripravená v približnom stochiometrickom pomere anortitu: 75 hm.% illitického ílu a 25 hm.% uhlíčan vápenatého. K zmiešaným práškovým východiskovým materiálom bola pridaná destilovaná voda a takto pripravená zmes bola miešaná v planetárnom guľovom mlyne za mokra po dobu trvania 30 min. Miešanie za prítomnosti vody bolo zvolené pre lepšie premiešanie jednotlivých komponentov. Pripravená hmota bola po tomto kroku sušená a vzorky o rozmeroch

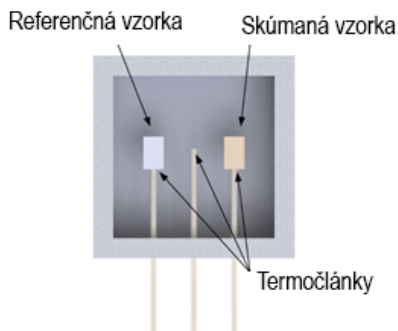
$12 \times 12 \times 130 \text{ mm}^3$ boli pripravené natláčaním zmesi do foriem. Vzorky boli prispôsobené jednotlivým analýzám až v poslednom kroku, po ich vysušení.

5.2 Meracie metódy

Všetky pripravené vzorky boli študované pomocou termických a štruktúrnych analýz. Cieľom termickej analýzy je sledovanie zmien fyzikálnej veličiny opisujúcej vzorku, ktorá je vystavená kontrolovanému ohrevu (chladeniu) v špecifickej atmosfére. Týmito fyzikálnymi veličinami môžu byť dĺžka, teplo, hmotnosť a pod. Okrem atmosféry, aj teplotný režim zohráva dôležitú rolu v termických analýzach. Režim ohrevu je vyjadrený nasledujúcou rovnicou

$$T = T_0 + \eta t, \quad (5.2)$$

kde T je cieľová teplota, T_0 je počiatočná teplota, η je rýchlosť ohrevu ($\eta > 0$), alebo rýchlosť chladenia ($\eta < 0$) a t je čas. V prípade, ak $\eta = 0$, hovoríme o izotermickom ohreve. Výber rýchlosti ohrevu alebo chladenia závisí od cieľu merania a od vlastností skúmaného materiálu.



Obrázok 5.1: Usporiadanie vzorky a referenčného materiálu.

5.2.1 Diferenčná termická analýza

Diferenčná termická analýza (DTA) zaznamenáva rozdiel teploty ΔT medzi skúmanou vzorkou a referenčným materiálom počas ohrevu. Na základe znamienka ΔT (alebo orientácie píku) rozlišujeme 2 druhy reakcií: endotermické a exotermické. O endotermických reakciách hovoríme, ak systém prijíma teplo, a teda $\Delta H < 0$. Na rozdiel od toho, počas exotermickej reakcie sa teplo uvoľňuje ($\Delta H > 0$). Niekoľko príkladov endotermických a exotermických reakcií je uvedených v Tabuľke 5.2 [34–36].

Prístroj používaný v tejto práci bol vynovený Derivatograph 1000° (MOM Budapešť). Tento prístroj umožňuje vykonať merania od izbovej teploty až do 1050 °C, pričom sa používa statická vzduchová atmosféra. Usporiadanie skúmanej vzorky a referenčného materiálu je znázornené na Obrázku 5.1. Vzorka, ako aj referenčný materiál sú uložené na termočlánku, pomocou ktorého sa sníma ich teplota. Vzorka aj referenčný materiál sú vystavené rovnakému teplotnému programu. Vďaka tomuto usporiadaniu sú eliminované vplyvy rôznych atmosfér, teplotných programov a okolia. Ďalšou nespornou výhodou prístroja je možnosť vykonávať merania na veľkých vzorkách (~3 g). V prípade kompaktných vzoriek sa používa kompaktný referenčný materiál z Al_2O_3 , zatiaľ čo v prípade práškových vzoriek sa používa jeho prášková podoba. Na vylúčenie vplyvov meracieho systému počas ohrevu je pred realizáciou samotného experimentu vykonané tzv. *blank* meranie, ktoré prebieha bez skúmanej vzorky.

5.2.2 Diferenčná kompenzačná kalorimetria

Na základe princípu merania rozlišujeme 2 druhy diferenčných kompenzačných kalorimetrov (DSC): DSC s tepelným tokom alebo DSC s kompenzáciou príkonu. Usporiadanie a princíp fungovania DSC s tepelným tokom je podobný DTA. Vzorka a aj referenčný materiál sú uložené v jednej peci (podobne ako na Obrázku 5.1).

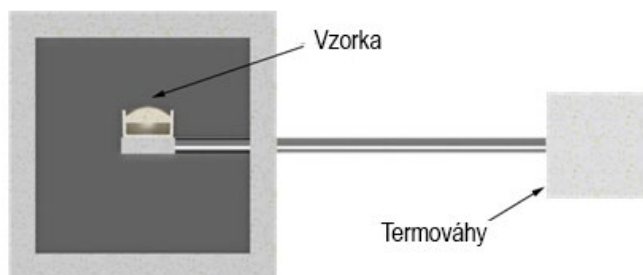
Rozdiel teploty skúmanej vzorky a referenčného materiálu je meraný termočlánkom a vyobrazený ako teplotná závislosť signálu (v μV).

Tabuľka 5.2: Efekt vybraných fyzikálnych/chemických procesov na krivkách DTA/TG.

Fyzikálne/chemické procesy	Efekt na DTA/DSC	TG
Kryštalizácia	Exotermický	Bez zmeny
Tavenie	Endotermický	Bez zmeny
Vyparovanie	Endotermický	Pokles
Sublimácia	Endotermický	Pokles
Absorpcia	Exotermický	Nárast
Desorpcia	Endotermický	Pokles
Rekryštalizácia	Endotermický	Bez zmeny
Dehydratácia	Endotermický	Pokles
Tepelný rozklad	Endotermický	Pokles
Oxidácia	Exotermický	Nárast

Tepelné deje sa prejavujú ako odchýlka od DSC základnej čiary (ang. *baseline*), ktoré sú zaznamenané a zobrazené ako v prípade DTA. Tieto píky umožňujú výpočet zmeny entalpie, ktorá je zapríčinená chemickým alebo fyzikálnym dejom. Maximálna teplota prístrojov DSC je ohraničená najmä kvôli vysokým radiačným stratám [36].

Na DSC analýzy bol použitý prístroj Netzsch DSC 404 F3, ktorý pracuje na princípe DSC s tepelným tokom. Merania boli vykonané v ochrannej Ar atmosfére, kde prietok plynu bol nastavený na 80 ml/min. Práškové vzorky (~ 20 mg) boli uložené v korundových téglkoch.



Obrázok 5.2: Schéma prístroja TG.

5.2.3 Termogravimetria

Mnohé fyzikálne a chemické reakcie, ktoré prebiehajú počas ohrevu, majú za následok zmenu hmotnosti skúmanej vzorky. Termogravimetria (TG) umožňuje zaznamenávať tieto zmeny ako funkciu teploty. Vo všeobecnosti môžu nastať tri prípady:

1. Hmotnosť vzorky klesá (napr. rozklad CaCO_3)
2. Hmotnosť vzorky rastie (napr. oxidácia)
3. Hmotnosť vzorky sa nemení (napr. kryštalizácia).

Podrobnejší pohľad na výsledky TG analýzy ponúka prvá derivácia TG krivky (DTG). DTG krivka reprezentuje rýchlosť zmeny hmotnosti. TG prístroje, podobne ako DTA alebo DSC, vyžadujú tzv. *blank* meranie, ktoré prebehne s definovaným teplotným režimom, ale bez prítomnosti vzorky. Navyše, toto meranie je potrebné vykonať vždy, keď sa mení teplotný režim, držiak vzorky, atmosféra, a pod.

5.2.4 Simultánna termická analýza

V niektorých prípadoch DTA/DSC a TG analýzy môžu byť vykonané súčasne, pomocou toho istého prístroja v rámci jedného merania. Derivatograph 1000° (opísaný v časti 5.2.1) okrem

zaznamenávania DTA dát umožňuje aj sledovanie zmeny hmotnosti skúmanej vzorky počas ohrevu/chladenia. Vzorka je položená na korundovú tyč, ktorá obsahuje aj termočlánok pre meranie DTA. Táto tyč je spojená s termováhami, vďaka čomu je umožnené sledovanie zmien hmotnosti vzorky. Výhodou analýzy týmto prístrojom je veľkosť vzorky, ktorá na rozdiel od klasických TG prístrojov môže dosahovať až jednotky gramov, v práškovej alebo kompaktnej podobe.

5.2.5 Termodilatometria

Zmena rozmerov vzorky počas ohrevu je sledovaná pomocou termodilatometrie (TDA). Okrem rozťažnosti vyvolanej nárastom teploty (kmity mriežky), môžu aj niektoré fyzikálne reakcie viesť ku kontrakcii alebo expanzii vzorky. Skúmaná vzorka je vystavená kontrolovanému ohrevu, počas ktorého sa jej dĺžka mení podľa nasledujúcej rovnice

$$\Delta L = L_1 \alpha_{\text{CLTE}} \Delta T, \quad (5.3)$$

kde L_1 je počiatočná dĺžka vzorky, α_{CLTE} je koeficient lineárnej teplotnej rozťažnosti (CLTE) a ΔT vyjadruje zmenu teploty. Na získanie teplotnej závislosti CLTE, je potrebný výpočet prvej derivácie TDA krivky podľa teploty:

$$\alpha = \frac{1}{L_1} \left(\frac{dL}{dT} \right). \quad (5.4)$$

K meraniam v tejto práci bol použitý dilatometer od firmy Netzsch (DIL 402C). Zmena dĺžky je prevedená pomocou LVDT senzora na elektrický signál, ktorý je následne vyhodnotený počítačom. Vnútroštruktúrna korundová konštrukcia dilatometra slúži zároveň aj ako referenčný materiál. Merania boli vykonané v ochrannej N_2 atmosfére na hranolových vzorkách s rozmermi $8 \times 8 \times 22 \text{ mm}^3$. Bola aplikovaná prítlačná sila o veľkosti 0.15 N.

5.2.6 Analýza uvoľnených plynov

Analýza uvoľnených plynov (EGA) bola vykonaná v Laboratóriu anorganických materiálov na Tallinskej Technickej Univerzite. EGA je často spojená s analýzami TG/DTA a prináša hodnotné informácie. EGA umožňuje presnejší opis termfyzikálnych (alebo chemických) dejov. Podľa princípu získavania dát poznáme dva druhy EGA prístrojov: hmotnostná sprektometria (MS) a infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou (FTIR). FTIR má vysokú chemickú špecificitu a je užitočný v prípade vzoriek, ktoré stredne alebo veľmi absorbujú IČ žiarenie. MS vykazuje vysokú citlivosť aj na malé množstvo uvoľnených plynov. Prístroj MS je pripojený na vypúšťací ventil TG prístroja, cez ktorý sú uvoľnené plyny vedené do prístroja. Spoj medzi týmito dvomi prístrojmi hrá dôležitú úlohu, lebo MS prístroj pracuje pri vysokom vákuu. Prívod plynov do MS prístroja je vyhriaty na 200 °C, aby sa predišlo ich kondenzácii. Vstupujúci plyn je najprv ionizovaný, a následne sú ióny separované podľa pomeru m/z (m je hmotnosť iónu a z je jeho náboj) elektrickými a magnetickými poliami.

Na túto MS analýzu bol použitý prístroj LABSYS EVO TGA/STA-EGA od výrobcu Setaram. Prášková vzorka (~10 mg) bola uložená do korundového kelímka (100 μ l). Všetky experimenty boli vykonané v dynamickej atmosfére s obsahom 79 % N₂ + 21 % O₂.

5.2.7 Röntgenová difrakcia

Analýza röntgenovej difrakcie (XRD) bola vykonaná na Ústave fyziky plazmatu, Akadémie vied Českej republiky. Táto analýza poskytuje dôležité poznatky o kryštalických fázach v skúmanom materiáli. Prášková vzorka bola ožiarená röntgenovými lúčmi a následne rozptýlené lúče boli zaznamenané detektorom.

K meraniam bol použitý prístroj θ - θ difraktometer D8 Discover (Bruker), ktorý používa CuK α žiarenie s vlnovou dĺžkou $\lambda = 1,5406$ Å a NiK β filtrom. Difraktovaný lúč bol zaznamenaný

LynxEye 1D-deketerom. Fázová analýza bola vykonaná pomocou softvéru X'Pert HighScore, pomocou ktorého bol umožnený prístup k PDF-2 databáze kryštalických fáz. Kvantitatívna Rietveldova analýza bola vykonaná v programe TOPAS V5.

5.2.8 Meranie špecifického povrchu

Špecifický povrch (SSA) bol meraný v Laboratóriu anorganických materiálov Tallinskej Technickej Univerzity pomocou prístroja Sorptometer 1042 (Costech Instrument). SSA hrá dôležitú rolu pri absorpcii fyzikálne viazanej vody.

5.2.9 Rastrovacia elektrónová mikroskopia

Základným princípom rastrovacej elektrónovej mikroskopie (SEM) je zber spätne odrazených (BSE) alebo sekundárnych elektrónov (SE) zo vzorky, ktorá je ožiarená elektrónovým lúčom. Pozorovanie mikroštruktúry bolo realizované pomocou elektrónového mikroskopu FEI Quanta 200TM. Urýchľovacie napätie bolo nastavené na 10 kV, ktoré bolo dostatočne nízke, aby sa predišlo nabíjaniu povrchu vzorky, a tak bolo možné urobiť kvalitnejšie snímky mikroštruktúry. Vákuum bolo nastavené na 100 Pa. Vďaka tejto kombinácii tlaku a urýchľovacieho napätia bolo možné snímanie BSE. Vypálené vzorky pre SEM boli pripravené v piatich krokoch. V prvom kroku boli vypálené vzorky brúsené pomocou brusného papiera MD Piano 220 (titánový základ) po dobu 2 minúty za prítomnosti vody. V ďalšom kroku, za rovnakých podmienok, bol použitý jemnejší brusný papier (MD Piano 600). V poslednom kroku hrubej prípravy boli vzorky brúsené brusným papierom MD Piano 1200. Po týchto krokoch boli vzorky leštené v ďalších dvoch krokoch: najprv pomocou 9 μm diamantovej suspenzie, a následne 3 μm diamantovou suspenziou. Po každom kroku boli vzorky čistené pomocou vody, alkoholu a v ultrazvukovom kúpeli.

Mikroštruktúra surových vzoriek bola pozorovaná pomocou elektrónového mikroskopu Zeiss Auriga. Lomové plochy vzoriek boli skúmané pri urýchľovacom napätí 3 kV.

Mikroštruktúra vzoriek s prídavkom popolčeka bola skúmaná pomocou mikroskopu Zeiss EVO 50 series v Centre pre materiálový výskum Tallinskej technickej univerzity. Práškové vzorky boli nalepené na jednu stranu obojstrannej lepiacej pásky, ktorá bola následne uložená na držiak. Na povrch častíc v prášku bol aplikovaný tenký Pd a Au film. Pozorovania boli vykonané vo vákuu pri tlaku ~ 1 Pa a urýchľovacom napätí 15 kV.

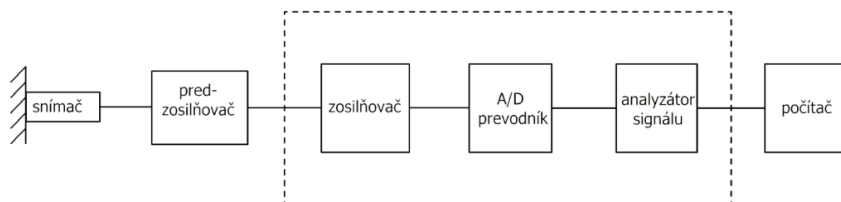
5.2.10 Distribúcia veľkosti častíc

Distribúcia veľkosti častíc (PSD) bola analyzovaná pomocou prístroja Fritsch Analysette 22 na Katedre materiálového inžinierstva a chémie ČVUT v Prahe. Metóda využíva Fraunhoferovu difrakciu laserového lúča na rozptýlenej vzorke. Väčšie aglomeráty boli pred analýzou rozbité pomocou ultrazvuku [37].

Distribúcia veľkosti častíc popolčeka bola analyzovaná v Laboratóriu inorganických materiálov Tallinskej technickej univerzity. Pre tento účel bol použitý prístroj Partica LA-950V2 (Horiba).

5.2.11 Akustická emisia

Akustická emisia (AE) je pasívna nedeštruktívna metóda, ktorá podáva celistvé informácie o zmenách vnútorného stavu materiálu. Signály AE sú elastické vlny vytvorené náhlym uvoľnením elastickej energie po lokálnej dynamickej zmene v mikroštruktúre materiálu (tzv. *event*). Výhodou metódy je, že meranie môže byť vykonané *in-situ* počas ohrevu, chladenia, atď. Dva typické AE signály sú rozoznatelné: spojitá emisia (amplitúda AE signálu neklesne pod určitú prahovú úroveň po dlhšiu dobu) a nespojitá emisia (krátke pulzy s vysokou energiou) [38].



Obrázok 5.3: Schéma merania AE [38].

Usporiadanie merania AE je znázornené na Obrázku 5.3. Do vzorky (v tvare hranola alebo valca) je navrtnaná diera s priemerom ~ 3 mm. Do tejto diery je následne umiestnený vlnovod (korundová tyč s priemerom 3 mm) a vzorka sa uloží do pece. K druhému koncu sa pripevní piezoelektrický snímač MST8S ($\varnothing 3$ mm), Obrázok 5.4. Snímač je pripojený k predzosilňovaču so ziskom 35 dB. O zber signálu sa stará počítačom riadený Dakel-Xedo-3 s celkovým ziskom 91 dB.

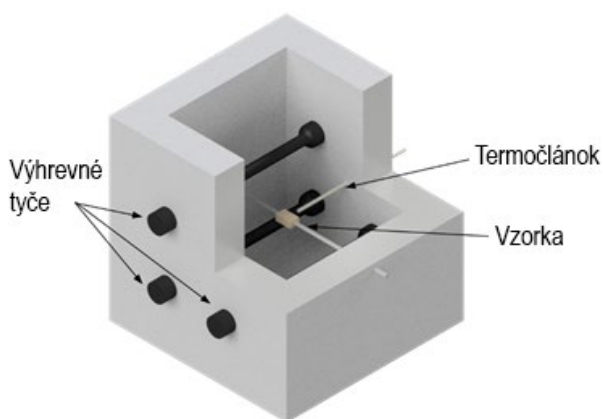


Obrázok 5.4: Usporiadanie merania AE.

5.2.12 Jednosmerná vodivosť

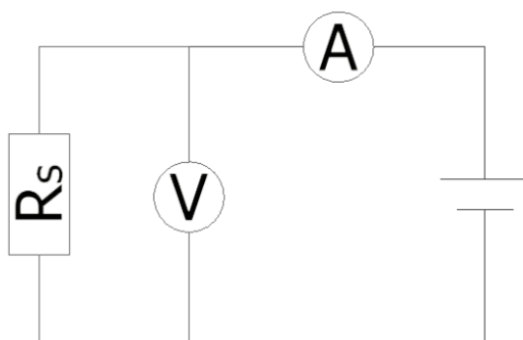
Merania jednosmernej elektrickej vodivosti boli vykonané na prístroji skonštruovanom na Katedre fyziky UKF v Nitre (Obrázok 5.5). Merací obvod pozostáva zo sériového zapojenia zdroja napätia (Tesla BS 525), multimetra (Keithley 6514) a vzorky. Schéma zapojenia je zobrazená na Obrázku 5.6. Multimeter je priamo

pripojený k počítaču, ktorý zaznamená namerané hodnoty a zároveň riadi ohrev.



Obrázok 5.5: Uloženie vzorky v peci na meranie jednosmernej elektrickej vodivosti.

Vzorky boli pripravené natláčaním plastickej hmoty ílu do foriem v dvoch vrstvách. Medzi týmito vrstvami boli uložené platínové drôty, ktoré slúžili ako elektródy. Prekrytie (15 mm) a vzdialenosť (3 mm) medzi elektródami boli rovnaké pre všetky vzorky. Rez vzorky je znázornený na Obrázku 5.7. Vzorky boli následne sušené voľne na vzduchu po dobu 24 h.



Obrázok 5.6: Schéma merania jednosmernej elektrickej vodivosti.

Elektrická vodivosť bola vypočítaná podľa vzorca

$$\sigma_{DC} = \frac{I}{U} \Phi, \quad (5.5)$$

kde I je prúd pretekajúci vzorkou, U je napätie a Φ je koeficient súvisiaci s geometriou vzorky a usporiadaním elektród. Tento koeficient bol určený experimentálne a jeho hodnota predstavuje $12,85 \text{ m}^{-1}$. Bolo ukázané, že neistota merania jednosmernej vodivosti do $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ nepresahuje 5%, keď teplotná závislosť Φ je zanedbaná [39].



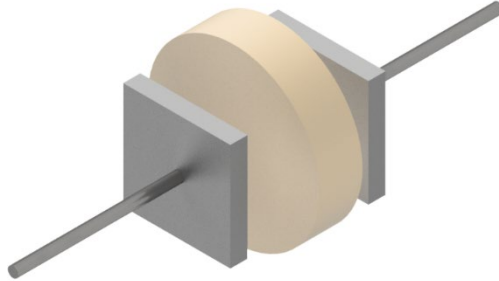
Obrázok 5.7: Vzorka na meranie jednosmernej vodivosti.

5.2.13 Striedavá elektrická vodivosť

Vzorky pre meranie striedavej elektrickej vodivosti boli pripravené natláčaním plastickej hmoty do foriem. Po voľnom sušení boli vzorky brúsené brúsnymi papiermi s rôznou zrnitosťou (220, 600 a 1200), aby bol dosiahnutý čo najlepší kontakt s elektródami. Takto pripravené vzorky mali priemer 23 mm a hrúbku $\sim 2,5$ mm.

Striedavá vodivosť bola meraná pomocou prístroja Tegam 3550 LCR meter. Vzorka bola považovaná za paralelné spojenie kondenzátora C_p a rezistora R_p . Prístroj umožňuje súčasné meranie týchto dvoch veličín. Samotný ohrev bol riadený počítačom. Vzorka bola uložená medzi dvomi platinovými plieškami ($13 \times 13 \text{ mm}^2$). Elektródy boli stlačené smerom k sebe pružinou, aby bol zaistený dobrý kontakt

medzi povrchom vzorky a elektródami počas celého merania (Obrázok 5.8).



Obrázok 5.8: Kotúčová vzorka medzi dvomi platinovými elektródami (meranie striedavej elektrickej vodivosti).

V prípade materiálov s vysokým odporom sa merajú veličiny C_p - R_p . Všetky ostatné dôležité dielektrické premenné je možné vypočítať z týchto dvoch parametrov. Stratový uhol ($\tan \delta$) je definovaný ako

$$\tan \delta = \frac{1}{2 \pi f R_p C_p}, \quad (5.6)$$

kde C_p je ekvivalentná paralelná kapacita a f je frekvencia. Usporiadanie elektród a vzorky umožňuje výpočet reálnej a aj imaginárnej časti komplexnej permitivity. Kapacita materiálu medzi dvomi plošnými elektródami je definovaná ako

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon' A}{h}, \quad (5.7)$$

Kde ε_0 je permitivita vákua, ε' je reálna časť komplexnej permitivity, A je povrch elektród a h je vzdialenosť medzi nimi. Z rovnice (5.7) vyplýva

$$\varepsilon' = \frac{C h}{\varepsilon_0 A}. \quad (5.8)$$

Znalosť ε' umožňuje výpočet imaginárnej časti komplexnej permitivity ε''

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \tan \delta. \quad (5.9)$$

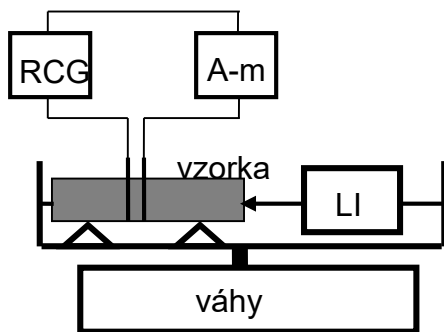
Elektrická vodivosť je vypočítaná priamo z nameraných hodnôt ekvivalentného paralelného odporu podľa vzorca

$$\sigma = \frac{h}{R_p A}. \quad (5.10)$$

Avšak, s rastom teploty sa menia rozmery elektród aj vzorky. Koeficient lineárnej teplotnej rozťažnosti pre platínu predstavuje $9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Z toho vyplýva, že v teplotnom intervale záujmu (od izbovej teploty do $1100 \text{ }^\circ\text{C}$) platinová elektróda o rozmeroch $13 \times 13 \text{ mm}^2$ sa rozťahne o $\sim 1 \%$. Hrúbka vzorky sa však mení intenzívnejšie, v niektorých prípadoch až o 7% .

Tieto zmeny je potrebné brať do úvahy aj pri výpočte elektrickej vodivosti, a potom rovnica (5.10) nadobudne tvar

$$\sigma(T) = \frac{h(T)}{R_p(T)A(T)}. \quad (5.11)$$



Obrázok 5.9: Schéma merania elektrickej vodivosti v závislosti od vlhkosti.

RCO – RC oscilátor, LI – lineárny merač dĺžky, A-m - ampérmeter

5.2.13.1 Striedavá vodivosť počas sušenia

Meranie elektrického odporu bolo vykonané voltmetrom Hameg 8012, ako zdroj napätia slúžil Hameg 8030-6 RC generátor a ako ampérmeter bol použitý Fluke 289. Dva kanthalové drôty s priemerom 3 mm slúžili ako elektródy. Schéma zapojenia je

znázornená na Obrázku 5.9. Zmeny rozmerov a hmotnosti boli sledované počas celého experimentu.

5.2.14 Výpočet aktivačnej energie elektrickej vodivosti

V niektorých prípadoch elektrická vodivosť rastie s teplotou tak, že sa dá opísať Arrheniovým zákonom

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right), \quad (5.12)$$

ktorý môže byť vyjadrený aj ako

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_A}{kT}, \quad (5.13)$$

Rovnica (5.13) opisuje priamku v koordinačnej sústave $\ln \sigma$ vs. $1/T$, kde T vyjadruje termodynamickú teplotu, k je Boltzmannova konštanta a E_A je aktivačná energia elektrickej vodivosti.

Ak sú vybrané dva body z krivky závislosti $\ln \sigma$ vs. $1/T$ ($T_1 > T_2$ a $\sigma_1 > \sigma_2$), potom platí

$$\ln \sigma_1 = \ln \sigma_0 - \frac{E_A}{kT_1}, \quad (5.14)$$

$$\ln \sigma_2 = \ln \sigma_0 - \frac{E_A}{kT_2}. \quad (5.15)$$

Častejšie je však používaná závislosť $\ln \sigma$ vs. $1000/T$. Po úprave rovníc (5.14) a (5.15) dostaneme

$$\log \sigma_1 = \log \sigma_0 - \frac{E_A}{1000} \frac{1}{kT_1} \log e, \quad (5.16)$$

$$\log \sigma_2 = \log \sigma_0 - \frac{E_A}{1000} \frac{1}{kT_2} \log e. \quad (5.17)$$

Dosadením číselných hodnôt jednotlivých konštánt (e , k , $\log e$) a odpočítaním (5.16) od (5.17) dostaneme

$$\begin{aligned}\log \sigma_1 - \log \sigma_2 &= \frac{E_A}{1000k} \log e \left(\frac{1000}{T_2} - \frac{1000}{T_1} \right) \\ &= 3,1471 \times 10^{19} E_A \left(\frac{1000}{T_2} - \frac{1000}{T_1} \right).\end{aligned}\quad (5.18)$$

Vyjadrením E_A zo vzťahu (5.18) získavame rovnicu pre výpočet aktivačnej energie

$$E_A = 3,17753 \times 10^{-20} \frac{\log \sigma_1 - \log \sigma_2}{\left(\frac{1000}{T_2} - \frac{1000}{T_1} \right)} \text{ [J]}, \quad (5.19)$$

ktorá reprezentuje aktivačnú energiu elektrickej vodivosti jednej častice v jednotkách J. Premenu na eV (delením pravej strany rovnice $1,602 \times 10^{-19}$) získavame finálny vzťah pre výpočet aktivačnej energie elektrickej vodivosti

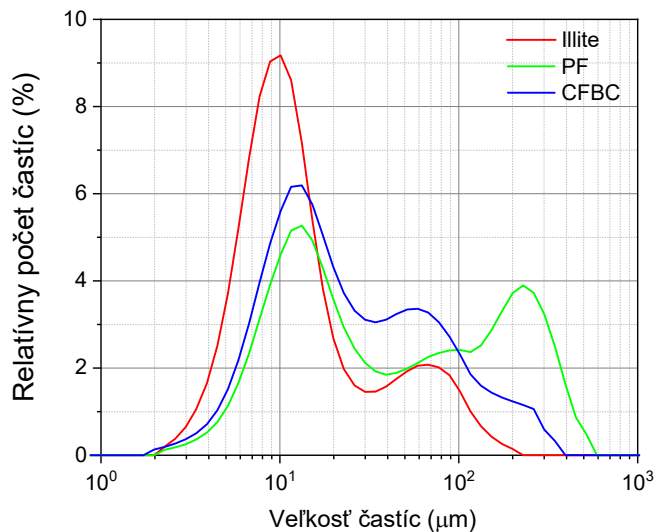
$$E_A = 0,1978 \frac{\log \sigma_1 - \log \sigma_2}{\left(\frac{1000}{T_2} - \frac{1000}{T_1} \right)} \text{ [eV]}. \quad (5.20)$$

6 Výsledky a diskusia

6.1 Termofyzikálne a štrukturálne vlastnosti illitického ílu

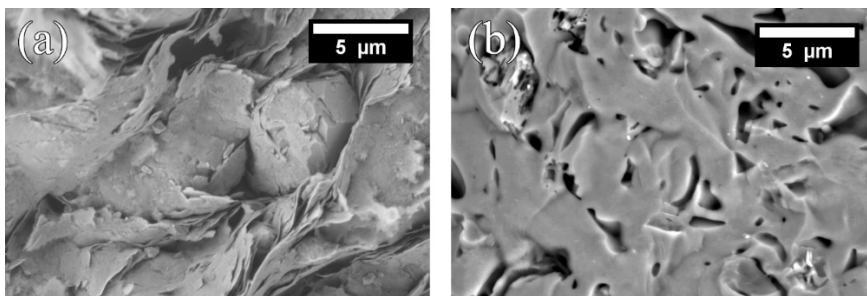
6.1.1 Charakterizácia vzoriek

Vzorky boli pripravené z prášku s veľkosťou častíc pod 100 μm . Výsledky PSD analýzy (Obrázok 6.1) vykazujú bimodálne rozdelenie priemeru častíc. Prvé maximum, ktoré sa nachádza pri hodnote 10 μm , reprezentuje jemné častice illitu a kremeňa. Druhé maximum pri $\sim 65 \mu\text{m}$ naznačuje vytváranie aglomerátov. Kryštály illitu obsahujú medzivrstvový kation (K^+), čo má za následok, že povrch častíc nesie nenulový elektrický náboj. Dôsledkom toho je vytvorenie príťažlivej sily medzi časticami s opačnými nábojmi na povrchu. Tento proces vedie k vytváraniu aglomerátov, ktoré sú elektrostaticky viazané.



Obrázok 6.1: Rozdelenie veľkosti častíc illitického ílu, popolčeka PF a popolčeka CFBC.

Zrná kremeňa sú rovnomerne rozmiestnené medzi zrnami illitu. Aglomeráty boli prítomné aj po zmiešaní prášku s destilovanou vodou (Obrázok 6.2). Pôvodný špecifický povrch pripravených vzoriek dosiahol $28,9 \text{ m}^2/\text{g}$. Analýza XRD (Obrázok 6.3) potvrdila prítomnosť illitu ako dominantnej minerálnej fázy. Ďalšie reflexie vyjadřili prítomnosť nečistôt – kremeň a K-živec. Chemickou analýzou bol potvrdený relatívne vysoký obsah draslíka (Tabuľka 6.1).



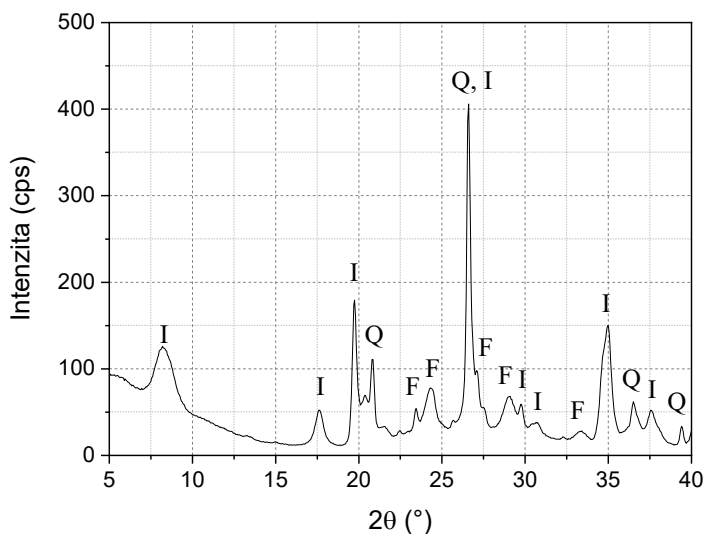
Obrázok 6.2: SEM snímka (a) surovej a (b) vypálenej vzorky.

6.1.2 Fyzikálne procesy počas ohrevu

Pri zahrievaní prebieha v illitickom íle niekoľko fyzikálnych alebo chemických reakcií. Hneď na začiatku sa vyparuje voda, ktorá bola pridaná počas prípravy – sušenie. Tento proces bol pozorovaný a opísaný pri izbovej teplote. Prebieha až do chvíle, kým sa nedosiahne rovnovážna vlhkosť s okolím. V illitickom íle prebiehajú nasledujúce procesy počas ohrevu:

1. Vyparovanie fyzikálne viazanej vody
2. Odstránenie chemicky viazanej vody – dehydroxylácia
3. $\alpha \rightarrow \beta$ premena kremeňa
4. Tvorba sklenej fázy a spekanie

V nasledujúcich častiach budú vyššie uvedené procesy popísané a diskutované pomocou termických analýz DTA, TG/DTG – EGA a TDA. Zmeny v štruktúre vzoriek sú popísané pomocou SSA, SEM a XRD.



Obrázok 6.3: Analýza XRD surového illitického ílu (Q – kremeň, F – živec, I – illit).

Keďže rýchlosť ohrevu (okrem iných parametrov) má veľký vplyv na termofyzikálne reakcie, všetky merania boli vykonané rovnakou rýchlosťou ohrevu (5 °C/min). Takto bol vylúčený možný teplotný posun termofyzikálnych procesov sledovaných rôznymi prístrojmi (napr. porovnanie DTA a TDA).

Tabuľka 6.1: Chemické zloženie illitického ílu (v hm.%)

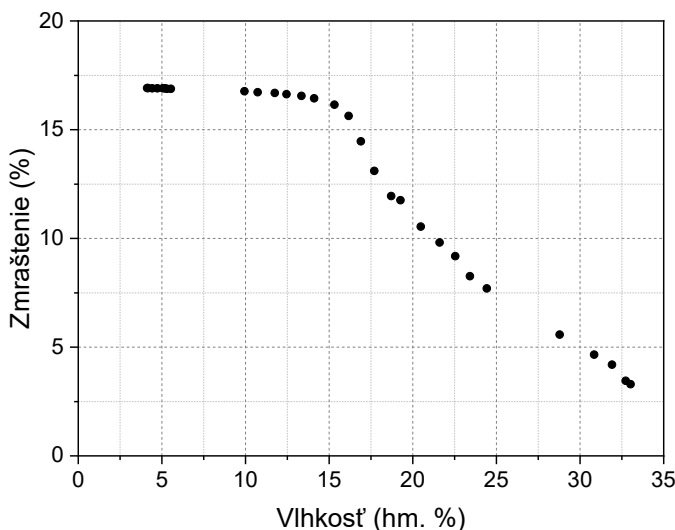
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	LOI
58,0	24,0	0,6	0,05	0,4	1,7	7,85	0,1	7,3

6.1.2.1 Sušenie

Skúmané vzorky obsahovali ~34 hm.% vlhkosti. Aby sa znížil obsah vody vo vzorkách, vzorky museli byť sušené. Sušenie sa vykonávalo voľne na vzduchu, ktoré mohlo trvať až 7 dní v závislosti od rozmerov vzoriek.

Počas sušenia sú odstránené molekuly vody z pórov. Táto voda bola pridaná počas prípravy a je udržiavaná na povrchu malých pórov, mikropórov a kapilár povrchovými silami. Vyparovanie je jednoduché a prebieha už pri izbovej teplote, keďže molekuly sú voľné a mobilné. Voľná voda v póroch oddeľuje kryštály, takže jej

odstránenie vedie ku kontrakcii vzorky [40,41]. Okrem zmraštenia vzorky, aj jej hmotnosť klesá kvôli vyparovaniu kapilárnej vody.



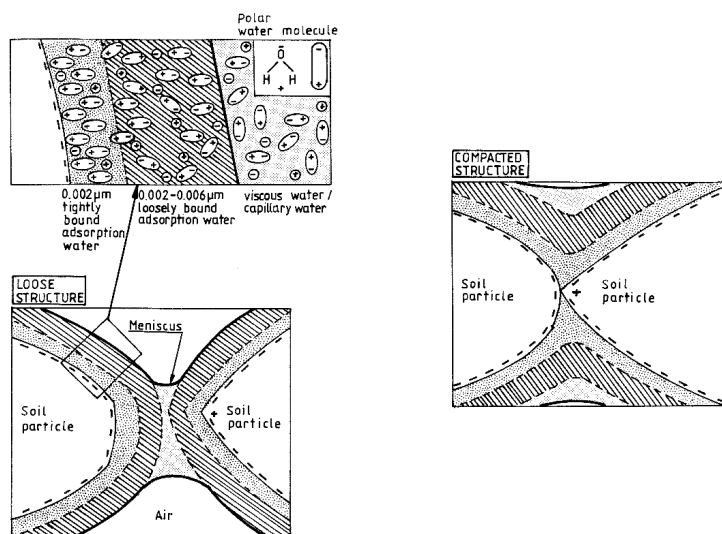
Obrázok 6.4: Závislosť rozmerov vzorky z illitického ílu od vlhkosti (Bigotova krivka)

Bigotova krivka (Obrázok 6.4) reprezentuje závislosť zmrštenia vzorky od jej klesajúcej vlhkosti. Toto jednoduché meranie poskytuje dôležité informácie o vzorke, ako napríklad kritická hodnota vlhkosti (hodnota vlhkosti, keď rozmery vzorky zostávajú skoro nemenné).

Vzorka po príprave obsahovala až ~34 hm.% vody. Vzorka bola položená na laboratórne váhy, ktorými bola sledovaná zmena hmotnosti v pravidelných časových intervaloch. Zároveň boli sledované aj zmeny rozmerov vzorky pomocou posuvného meradla (rozlíšenie 0,01 mm). Aby bolo zaistené homogénne sušenie z každej strany, vzorka bola položená na dva valčeky. Takto bolo dosiahnuté voľné prúdenie vzduchu aj pri spodnej časti vzorky. Relatívna vlhkosť bola vypočítaná podľa vzťahu

$$w = \frac{m(w) - m_d}{m_d}, \quad (6.1)$$

kde $m(w)$ je okamžitá hmotnosť vzorky, m_d je hmotnosť vysušenej vzorky (po ohreve na 120 °C s výdržou 2 h pri maximálnej teplote).



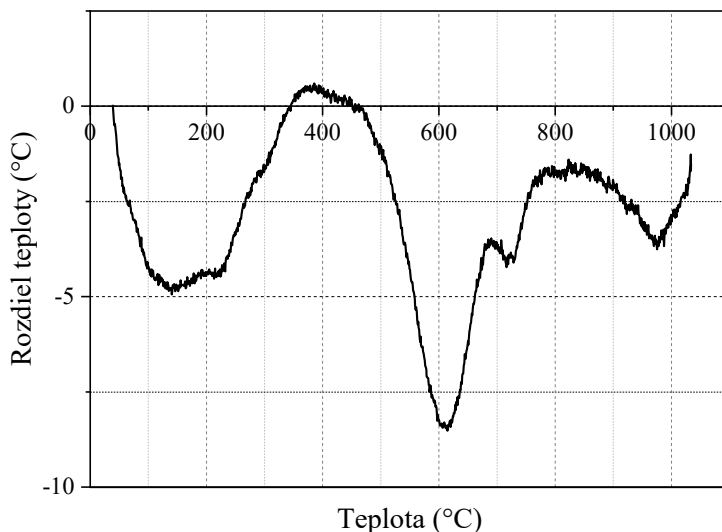
Obrázok 6.5: Vrstvy fyzikálne viazanej vody na povrchu častíc ílu [40].

Meranie trvalo až kým neboli dosiahnuté konečné rozmery vzorky. Rozmery vzorky sa na začiatku sušenia menili lineárne s klesajúcim obsahom vody vo vzorke. Kritická hodnota vlhkosti bola dosiahnutá pri obsahu vody 15 hm.%, kedy kontrakcia vzorky predstavovala ~17 %. Relatívny pokles objemu po dosiahnutí kritickej vlhkosti bol 34 %. Po dosiahnutí kritickej vlhkosti sa rozmery vzorky s klesajúcim obsahom vody menili len nepatrne.

6.1.2.2 Vyparovanie fyzikálne viazanej vody

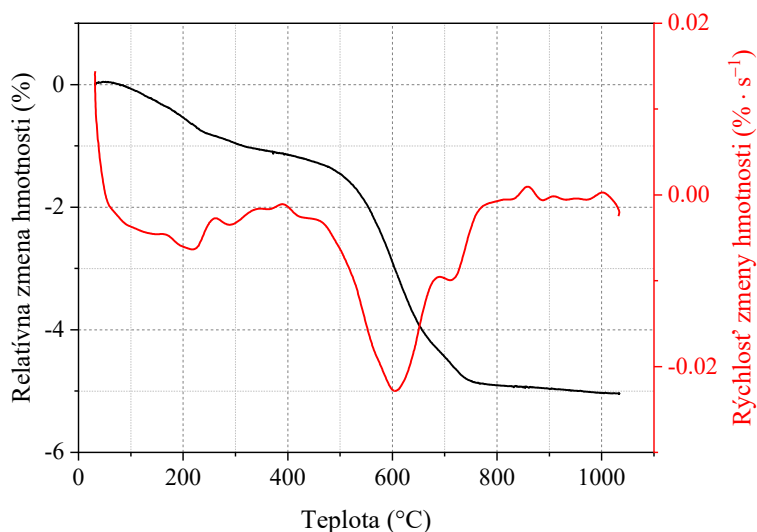
Prvou reakciou, ktorá prebieha počas ohrevu illitického ílu, je vyparovanie fyzikálne viazanej vody. Tento proces prebieha vo viacerých krokoch (od izbovej teploty až do 250 °C), lebo fyzikálne viazaná voda pozostáva z viacerých vrstiev (Obrázok 6.5). Vzhľadom k tomu, že v štruktúre illitu je nerovnováha náboja, povrch kryštálu je záporne nabitý (povrchový náboj). Táto skutočnosť má za následok, že molekuly vody sú viazané k povrchu kryštálu elektrickými silami. Z týchto molekúl sa tvorí prvá vrstva fyzikálne viazanej vody, ktorá sa nazýva *hygroskopickou* alebo tiež *adsorpčnou* vodou. Táto vrstva sa dá ďalej rozdeliť na pevne viazanú adsorbovanú vodu (hrúbka vrstvy ~1,3 nm) a slabo viazanú

adsorbovanú vodu (2 – 6 nm). Pevne viazaná voda pozostáva z molekúl vody, ktoré sú priamo viazané na povrch kryštálu alebo na defekty nachádzajúce sa na povrchu. Táto vrstva sa postupne mení na slabo viazanú vodu. Objem hygroskopickkej vody závisí od teploty vzduchu, vlhkosti a tlaku [40,42,43].



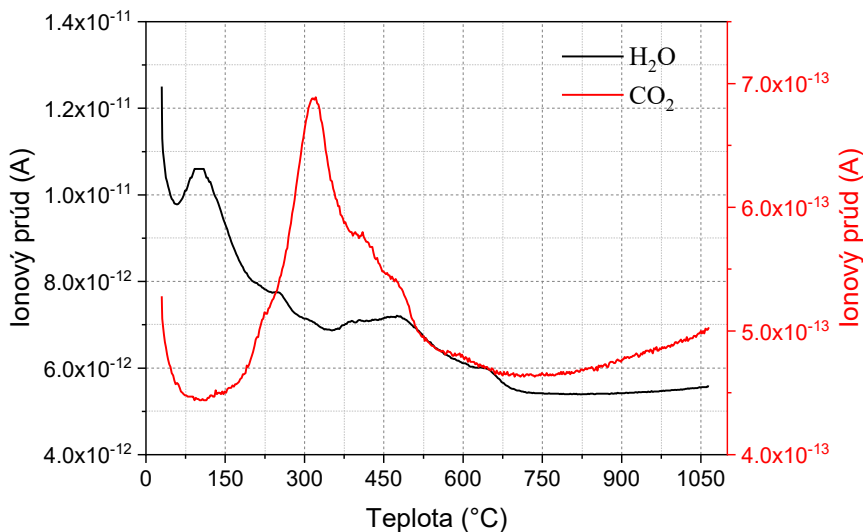
Obrázok 6.6: Diferenčná termická analýza illitického ílu.

V prvom kroku, do teploty 105 °C, sa uvoľňuje voda z pórov (zvyšky kapilárnej vody). Tento proces je reprezentovaný endotermickým píkom na DTA zázname (Obrázok 6.6). S rastúcou teplotou sa postupne uvoľňuje aj slabo viazaná voda. Nakoniec, pri teplote okolo 250 °C sa vyparuje aj pevne viazaná voda. Celkový pokles hmotnosti po ukončení procesu vyparovania fyzikálne viazanej vody bol ~1,2 % (Obrázok 6.7) [15]. Treba však poznamenať, že množstvo uvoľnenej fyzikálne viazanej vody v diskutovanom teplotnom intervale závisí (okrem iného) aj od rýchlosti ohrevu [13,44].



Obrázok 6.7: Termogravimetrická analýza illitického ílu.

Výsledky EGA (Obrázok 6.8) potvrdili 3 krokový charakter vyparovania fyzikálne viazanej vody. Najvyššia intenzita vyparovania bola zaznamenaná v prvom kroku – uvoľňovanie zvyšnej kapilárnej vody.

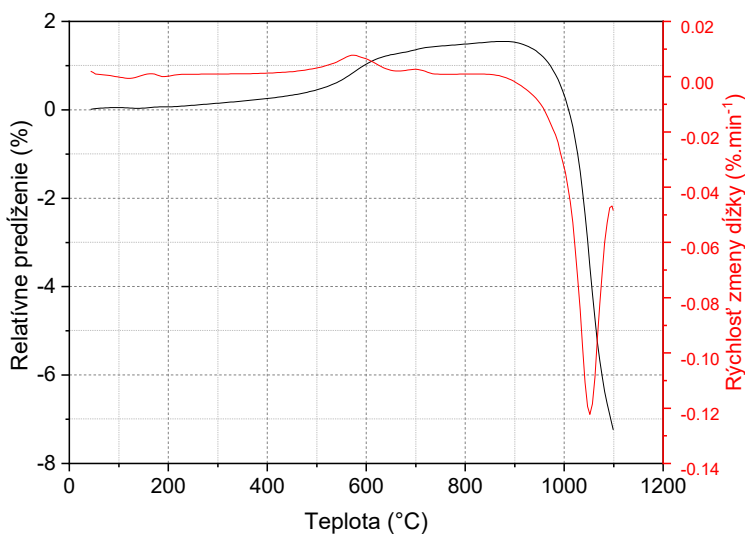


Obrázok 6.8: Uvoľnené plyny počas ohrevu illitického ílu.

Okrem molekúl vody pri teplote ~310 °C boli zaznamenané aj molekuly CO₂. To naznačuje, že malé množstvo organických nečistôt

bolo stále prítomné vo vzorke. Avšak, vyhorenie týchto nečistôt nemalo za následok žiadny významný pokles hmotnosti (Obrázok 6.7).

Je treba poznamenať, že aj po vyparovaní fyzikálne viazanej vody (do teploty ~ 250 °C) môžu byť stále prítomné (v malom množstve) molekuly vody vo vzorke. Tieto molekuly obsadzujú vakancie iónov K^+ a uvoľňujú sa až pri vyšších teplotách (~ 300 °C) [13]. Tento proces však nemá za následok významnú zmenu hmotnosti, avšak na Obrázku 6.8 je vidieť pík potvrdzujúci prítomnosť molekúl H_2O pri teplote ~ 300 °C.



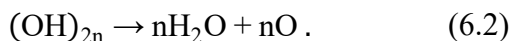
Obrázok 6.9: Termodilatometria illitického ílu.

Napriek tomu, že hmotnosť vzorky klesla o $\sim 1,2$ %, efekt vyparovania fyzikálne viazanej vody je skoro nerozoznatelný na výsledkoch TDA (Obrázok 6.9). Len teplotná rozťažnosť illitického ílu je pozorovateľná v celom opisovanom teplotnom intervale (do 350 °C).

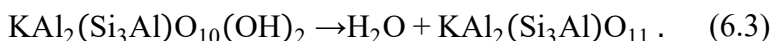
6.1.2.3 Proces dehydroxylácie

Ďalším tepelne aktivovaným procesom je dehydroxylácia, ktorá prebieha v teplotnom intervale od 450 °C do 750 °C. Počas

dehydroxylácie sa odstráni chemicky viazaná voda zo štruktúry illitu [45,46]. Reakciu je možné opísať rovnicou



Molekula vody sa vytvorí z dvoch priľahlých OH skupín. Tieto skupiny zanechajú jeden atóm O v štruktúre, ktorý následne spojí dva päťmocné Al katióny [45]. Chemická formula illitu sa potom zmení nasledovne [47]



Napriek tomu, že chemický zápis dehydroxylácie je jednoduchý, samotná reakcia je zložitá a ovplyvnená mnohými faktormi. Navyše prebieha vo viacerých krokoch. Najprv sa tvoria molekuly H_2O v oktaédrickej vrstve kryštálov illitu. V nasledujúcom kroku novovytvorené molekuly vody migrujú (v jednom smere) do medzivrstvovej oblasti. Tento krok je úzko spätý s rozťahnutím prsteňa tetraédrickej vrstvy, ktorý je expandovaný vďaka zvýšenej teplote, čo umožňuje prechod H_2O molekúl. V medzivrstvovom regióne následne nastáva 2D difúzia molekúl vody, ktorá vedie k uvoľneniu H_2O (g) z illitu. 2D difúzia molekúl vody je podporovaná vakanciami iónov K^+ [12,14]. Na rozdiel od kaolinitu, štruktúra illitu sa nezrúti po dehydroxylácii. XRD reflexie illitu sú pozorovateľné až do teploty $950\text{ }^\circ\text{C}$, avšak ich intenzita postupne klesá s teplotou [15,47].

Na DTA krivke (Obrázok 6.6) sú viditeľné dva dobre rozlíšiteľné píky medzi teplotami $450\text{ }^\circ\text{C}$ a $750\text{ }^\circ\text{C}$, ktoré reprezentujú dvojkrokovú dehydroxyláciu illitu. V prvom kroku prebieha dehydroxylácia *trans*-vakantného illitu, kým v druhom kroku dehydroxyluje *cis*-vakantný illit. Len malý počet publikácií je venovaných určeniu kinetických parametrov obidvoch krokov dehydroxylácie illitu [12,14]. Vypočítané zdanlivé aktivačné energie (E_A) dosahujú hodnoty $\sim 680\text{ kJ/mol}$ pre prvý krok a 230 kJ/mol pre druhý krok [12]. Hodnoty E_A určené v [14] za pomoci horizontálneho dilatometra sú 119 kJ/mol pre prvý krok a

184 kJ/mol pre druhý krok. Je zrejmé, že je relatívne veľký rozdiel medzi aktivačnými energiami, ktorý môže súvisieť aj s $\alpha \rightarrow \beta$ premenou kremeňa. Tento proces nebol zohľadnený pri výpočtoch v [12], avšak v [14] už bol zahrnutý.

Dvojkrokový charakter dehydroxylácie bol pozorovaný aj na krivke DTG (Obrázok 6.7). Prislúchajúce straty hmotnosti boli 3 % pre prvý krok a 0,5 % v druhom kroku dehydroxylácie. Vyparovanie H₂O molekúl prebieha v dvoch krokoch, ako je viditeľné na krivkách EGA (Obrázok 6.8), podporujúc výsledky DTA a DTG. Počas dehydroxylácie vzorka stratila 3,5 % svojej hmotnosti.

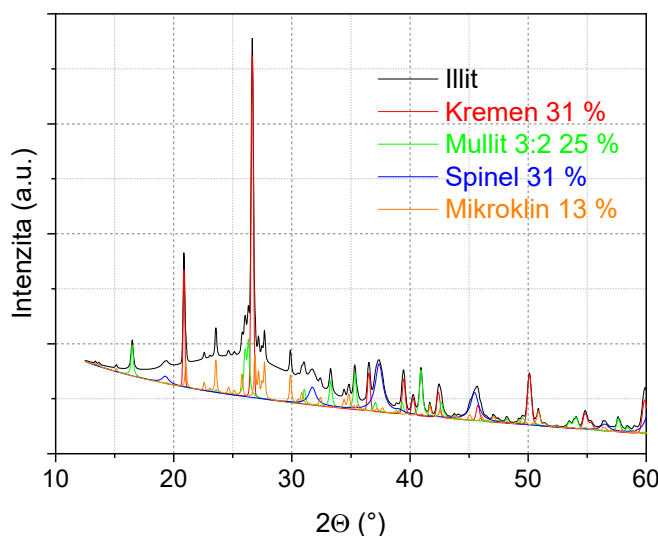
Vzorky illitu počas dehydroxylácie expandovali (Obrázok 6.9). Táto expanzia je následkom rozťahnutia prsteňa tetraédrickej vrstvy, a preto sa molekuly vody mohli dostať do medzivrstvového priestoru. Relatívna expanzia počas dehydroxylácie dosiahla 1 %. Avšak, $\alpha \rightarrow \beta$ premena kremeňa pri teplote 573 °C spôsobila dodatočnú expanziu. Výsledná expanzia je teda superpozíciou príspevkov od týchto dvoch procesov.

6.1.2.4 Spekanie

Po dehydroxylácii, pri ~970 °C je pozorovateľný jeden nevýrazný endotermický pík na DTA zázname (Obrázok 6.6). Tento pík je dôsledkom tvorby sklenej fázy a začiatku spekania za prítomnosti kvapalnej fázy. Hmotnosť vzorky zostáva (skoro) nemenná, avšak illit expanduje aj naďalej (Obrázok 6.9). Táto expanzia je zapríčinená zväčšovaním osí *b* a *c* a súčasným zmraštením osy *a* a zmene uhlu β kryštálov dehydroxylovaného illitu [47]. Expanzia a skoro konštantná hmotnosť majú za následok zväčšenie pórovitosti v porovnaní s pórovitosťou surovej vzorky [15].

XRD reflexie illitu postupne strácajú intenzitu s rastúcou teplotou kvôli zväčšujúcemu sa množstvu amorfnej fázy vo vzorkách [15]. Reflexie prislúchajúce illitu vymiznú nad teplotou 850 °C a vytvorí sa sklená fáza [15,48,49].

Výrazná kontrakcia vzorky nad 950 °C je následkom začiatku procesu spekania. Počas spekania hustota vzorky rastie, kým jej pórovitosť klesá. Spekanie illitického ílu je podporované viskóznym tokom. O illite je známe, že je dobrým taviacim činidlom [49], a preto pozorujeme účinné spekanie a nárast hustoty. Celkové zmraštenie vzorky (pri 1100 °C) dosahuje ~ 7 %. Obsah amorfnej fázy rástol s rastúcou teplotou a pri teplote 1100 °C dosiahol až 80 %. Röntgenová analýza vypálených vzoriek odhalila, že prítomné minerálne fázy boli kremeň, spinel a mullit (Obrázok 6.10). Mikroštruktúra vzoriek (Obrázok 6.2) sa stala hustejšou a preto bolo pozorovateľných menej pórov.

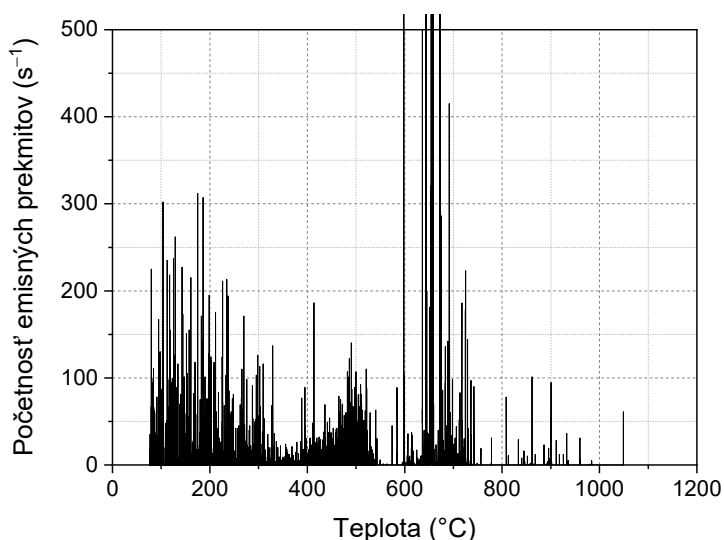


Obrázok 6.10: XRD analýza illitického ílu po výpale na 1100 °C.

6.1.2.5 Chladenie

Mikroštruktúra vypáleného illitu môže byť zjednodušene znázornená ako zrná kremeňa obklopené sklenou fázou. Koeficient teplotnej rozťažnosti skleneného okolia sa líši od koeficientu teplotnej rozťažnosti kremenných zrn, a preto sa lokálne tvorí napätie medzi illitickou matricou a zrnami kremeňa. To počas chladenia môže viesť k tvorbe mikrotrhlín okolo týchto zrn [50,51]. Mikrotrhliny sa objavili pri tuhnutí sklenej fázy počas chladenia (Obrázok 6.11).

Koeficient teplotnej rozťažnosti β -kremeňa je nižší ako koeficient teplotnej rozťažnosti matrice, preto sa tvorili radiálne mikrotrhliny. Počas $\beta \rightarrow \alpha$ premeny sa objem kremeňa zmenší o 0,68 % a aktivita AE vymizla kvôli relaxácii napätia. Okrem toho, predtým vytvorené radiálne trhliny sa uzatvorili. S poklesom teploty sa začali tvoriť mikrotrhliny po obvode zŕn kvôli vyššiemu koeficientu teplotnej rozťažnosti α -kremeňa (ako je koeficient teplotnej rozťažnosti matrice) [50].



Obrázok 6.11: Akustická emisia zaznamenaná počas chladenia vzorky z illitického ílu.

Rozmery vzorky sa nemenili výrazne počas chladenia (relatívna expanzia $\sim 1\%$). SSA vypálených vzoriek dosiahol hodnotu $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$.

6.2 Elektrické a dielektrické vlastnosti illitického ílu počas ohrevu

Keramické materiály sú vo všeobecnosti izolátory. Ich elektrická vodivosť je pripisovaná nedokonalostiam mriežky (vakencie alebo povrchové náboje) a nečistotám. Íly sa správajú ako polovodiče – s rastúcou teplotou ich elektrická vodivosť rastie. V nasledujúcich

častiach bude skúmaný a objasnený vývoj elektrickej vodivosti illitu počas sušenia a tepelného spracovania.

6.2.1 Sušenie

Ílové častice v suchom stave sú izolátory. Napriek tomu, keď obsah vody dosiahne 15 – 20 hm.%, ich elektrický odpor klesne. Preto mokrý íl vykazuje relatívne vysokú elektrickú vodivosť (podobne ako elektrická vodivosť pôdy alebo bentonitov) [52–54]. Rozoznateľné sú dve zložky elektrickej vodivosti mokrého ílu, a to: objemová a povrchová vodivosť [55,56]. Objemová vodivosť má pôvod v kapilárnej a hygroskopickej vode, a preto s rastúcim množstvom vody v íle elektrická vodivosť rastie. Povrchová vodivosť sa vyskytuje v tesných rozhraniach medzi viazanou hygroskopickou vrstvou a povrchom častice, a je spojená s migráciou protónov [57].

Merania elektrickej vodivosti boli vykonané pri šiestich rôznych frekvenciách: 50 Hz, 200 Hz, 500 Hz, 1 kHz, 5 kHz a 10 kHz. Elektrická vodivosť bola vypočítaná podľa vzorca [58]

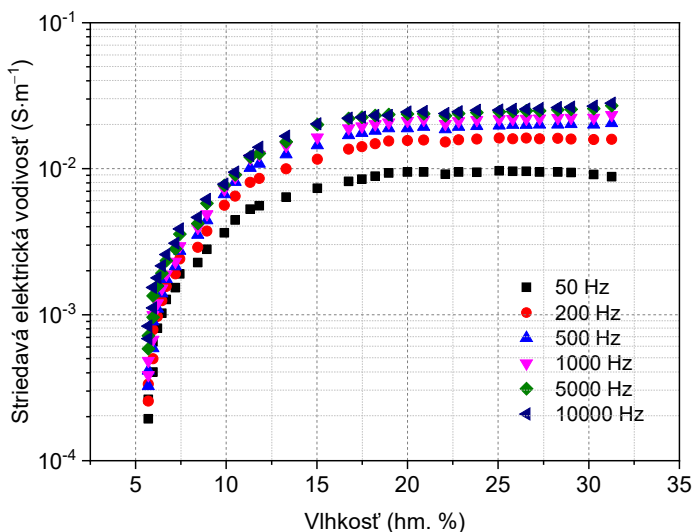
$$\sigma = \frac{1}{\pi R h} \ln \left(\frac{v}{2r_d} + \sqrt{\frac{v^2}{4r_d^2} - 1} \right), \quad (6.4)$$

kde R je meraný odpor, h je hrúbka vzorky (~10 mm), v je vzdialenosť medzi elektródami (4 mm) a r_d je polomer elektród. Vzorec platí pre ploché pravouhlé vzorky s dvomi drôtenými elektródami a rozmermi nepresahujúcimi $6v$. Vzhľadom k rozmerom použitej vzorky ($50 \times 50 \times 10 \text{ mm}^3$) bolo možné aplikovať tento vzorec na výpočet elektrickej vodivosti.

6.2.1.1 Závislosť striedavej elektrickej vodivosti na vlhkosti vzorky

Závislosť striedavej elektrickej vodivosti od vlhkosti vykazovala 3 etapy (Obrázok 6.12). V prvej časti, kde obsah vody bol vyšší ako 15 hm.%, striedavá vodivosť je takmer konštantná (len veľmi

nepatrný pokles je pozorovaný). Tento jav bol pripísaný kapilárnej vode v prepojených póroch, ktoré vytvorili kontinuálne vodivé cesty. Keď obsah vody klesol pod 15 hm.% (2. etapa), kapilárna voda bola už takmer odstránená. Prítomná bola iba v tenkej vrstve. Keďže odpor ílových častíc je vysoký a hrúbka hygroskopickéj vrstvy (pri izbovej teplote) je konštantná (a teda aj jej príspevok k elektrickej vodivosti je konštantný) následný pokles elektrickej vodivosti sa dá vysvetliť znížením obsahu kapilárnej vody. Prepojenie vrstiev vody bolo prerušené, keď obsah vody klesol pod 13 hm.% a elektrický odpor prudko rástol (3. etapa) [40].



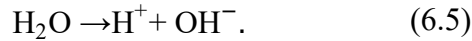
Obrázok 6.12: Závislosť striedavej elektrickej vodivosti illitického ílu od vlhkosti.

6.2.1.2 Závislosť od frekvencie

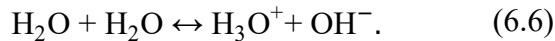
Závislosť striedavej elektrickej vodivosti od frekvencie pri troch rôznych hodnotách vlhkosti je znázornená na Obrázku 6.13. Pri hodnotách vlhkosti 30 hm.% a 20 hm.% bola stále prítomná kapilárna voda vo vzorke, čo viedlo k vyšším hodnotám elektrickej vodivosti. Navyše, rast elektrickej vodivosti s rastúcou frekvenciou bol výraznejší, ak bola prítomná kapilárna voda, ako v prípade vzorky

s obsahom vody 10 hm.% (kedy už drvivá väčšina kapilárnej vody bola odstránená).

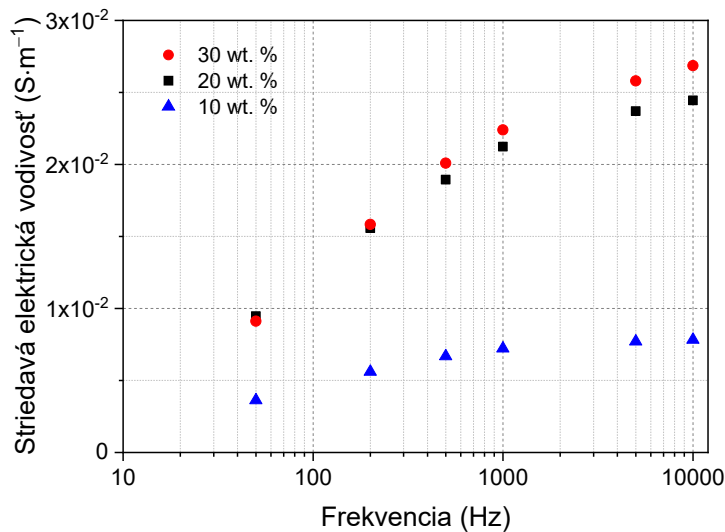
Mechanizmus vodivosti môže byť opísaný vlastným rozkladom molekúl vody podľa rovnice



Navyše, vlastná ionizácia molekúl kapilárnej vody má dodatočný príspevok k celkovej vodivosti. Táto môže byť vyjadrená ako



Ióny H^+ , kvôli ich vysokej pohyblivosti, prispievali k striedavej vodivosti podobne ako aj ióny OH^- . Navyše, molekuly H_2O disponujú nenulovým dipólovým momentom, a tak prispievali k orientačnej relaxácii. Do úvahy treba tiež brať lokalizované preskoky iónov H^+ .

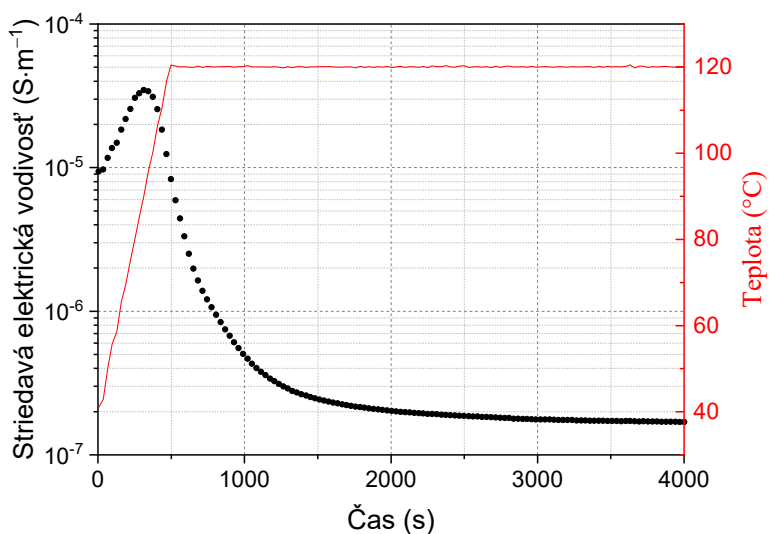


Obrázok 6.13: Závislosť striedavej elektrickej vodivosti od frekvencie pri troch rôznych hodnotách vlhkosti (v hm.%).

6.2.2 Uvoľňovanie fyzikálne viazanej vody

Vplyv uvoľňovania fyzikálne viazanej vody na vývoj striedavej elektrickej vodivosti a reálnu časť komplexnej permitivity (ϵ') bol

tiež sledovaný. Uvoľňovanie fyzikálne viazanej vody malo za následok výrazné zmeny elektrickej vodivosti, ako aj ϵ' . S rastúcou teplotou elektrická vodivosť rástla, kým nedosiahla maximum pri $\sim 90^\circ\text{C}$ (Obrázok 6.14). Toto maximum korešpondovalo s najväčšou intenzitou uvoľňovania fyzikálne viazanej vody. Dominantnými nosičmi náboja boli produkty rozkladu molekúl H_2O . Postupným poklesom počtu voľných nosičov náboja (molekuly vody) klesala aj elektrická vodivosť. Zvyšok fyzikálne viazanej vody sa vyparil počas izotermického ohrevu pri 120°C a elektrická vodivosť dosiahla svoje minimum. Dominantnými nosičmi náboja sa stali ióny K^+ a Na^+ .



Obrázok 6.14: Vývoj striedavej elektrickej vodivosti počas uvoľňovania fyzikálne viazanej vody pri izotermickom ohreve pri 120°C a frekvencii 1 kHz.

Reálna časť komplexnej permitivity vykazuje kontinuálny pokles s rastúcou frekvenciou. Pri nízkych frekvenciách polárne molekuly mali dostatok času na sledovanie zmien poľa. Avšak, s rastúcou frekvenciou, počet molekúl, ktoré boli schopné reagovať na zmeny poľa, klesal, čo viedlo k poklesu ϵ' . Hodnota ϵ' suchého ílu pri frekvenciách v MHz oblasti je ~ 4 [59].

Striedavá elektrická vodivosť vykazuje rastúcu tendenciu s rastúcou frekvenciou. Experimentálne dáta boli fitované Jonscherovou rovnicou (2.6), ktorá umožňuje určenie dominantného mechanizmu

elektrickej vodivosti. Hodnoty σ_1 a exponentu s sú uvedené v Tabuľke 6.2. Exponent s nedosahoval hodnoty vyššie ako 1, čo naznačilo, že dominantným mechanizmom elektrickej vodivosti je skoková vodivosť (tzv. *hopping conduction*) [60–63]. Dominantným mechanizmom elektrickej vodivosti v oblasti nízkych frekvencií sú skoky iónov na dlhšie vzdialenosti. Na druhej strane, interakcie krátkeho dosahu sa pri vysokých frekvenciách stanú podstatnými. Ión pred úspešným presunom na najbližšie voľné miesto vykoná niekoľko kmitov vo svojej potenciálovej jame. Energia týchto skokov rastie s teplotou. Treba poznamenať, že dôležité je aj okolie iónu (napr. vakencie a pod.) [62,64].

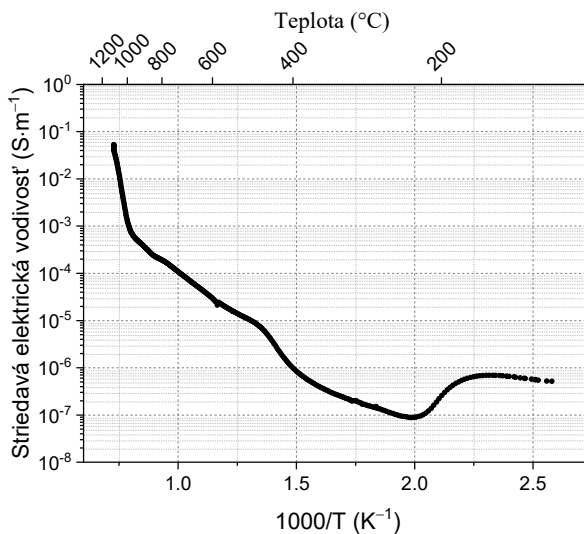
Tabuľka 6.2: Parametre fitu striedavej elektrickej vodivosti illitického ílu pri rôznych teplotách počas sušenia.

T / °C	σ_1 / Sm^{-1}	s
40	$2,46 \times 10^{-5}$	0,91
100	$4,14 \times 10^{-5}$	0,81
120	$2,59 \times 10^{-5}$	0,86
120 – po izoterme	$6,28 \times 10^{-7}$	0,91

6.2.3 Teplotná závislosť striedavej elektrickej vodivosti a reálnej časti komplexnej permitivity

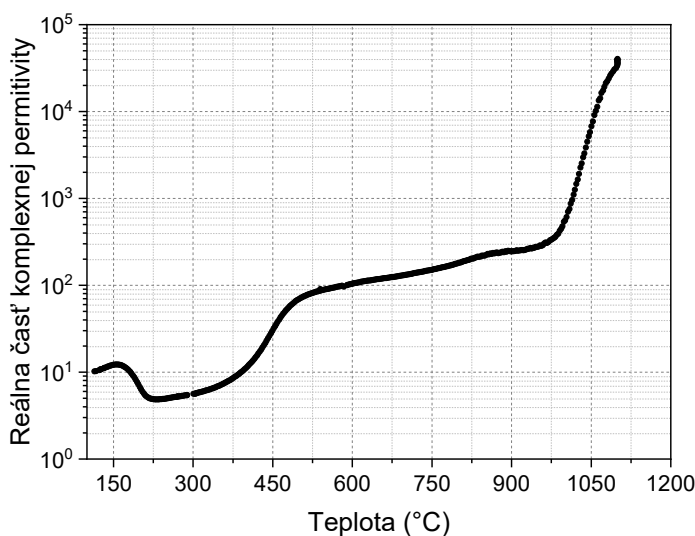
Striedavá elektrická vodivosť (Obrázok 6.15) vykazuje jemne rastúci charakter až do teploty 200 °C, a to z dôvodu vyparovaniu fyzikálne viazanej vody z objemu vzorky. Dominantnými nosičmi náboja boli, podobne ako pri sušení, ióny H^+ a OH^- [33]. Elektrická vodivosť dosiahla svoje minimum po úplnom vyparení fyzikálne viazanej vody. Tento pokles môže byť objasnený zníženou koncentráciou voľných nosičov náboja po vyparení fyzikálne viazanej vody. Alkalické ióny pri týchto teplotách nemajú dostatočnú tepelnú energiu, aby prispeli k elektrickej vodivosti, lebo sa nachádzajú vo svojich potenciálových jamách. Navyše, pri týchto teplotách K^+ vakencie sú ešte obsadené molekulami H_2O . Teda, je prítomná silná príťažlivá elektrostatická sila medzi dehydrovanými kationmi a záporne nabitými vrstvami ílu [65]. Tento efekt zabraňuje pohybu

iónov a spolu s vyššie spomenutými dôvodmi vedie k tomu, že elektrická vodivosť dosiahne svoje minimum pri teplote ~ 220 °C. Následne, elektrická vodivosť vykazuje slabý nárast s rastúcou teplotou do 400 °C. Dominantné nosiče náboja v tomto teplotnom intervale boli alkalické ióny (Na^+ a K^+) doplnené iónmi H^+ a OH^- , ktoré pochádzali z vyparovania tesne viazanej absorbovanej vody a medzivrstvových molekúl vody. Aktivačná energia elektrickej vodivosti v tomto teplotnom intervale klesala s rastúcou frekvenciou z 0,51 eV (1 kHz) na 0,15 eV (2 MHz). Tento pokles je možné pripísať zmene zo skokov na dlhšie vzdialenosti pri nízkych frekvenciách na skoky na krátke vzdialenosti pri vysokých. Výrazný rast elektrickej vodivosti s teplotou od 450 °C je zapríčinený dehydroxyláciou illitu, kedy sú uvoľňované OH^- ióny zo štruktúry illitu. Počas dehydroxylácie (do ~ 600 °C) ióny H^+ a OH^- sa stávajú dominantnými nosičmi náboja. S postupným klesaním množstva hydroxylových iónov, elektrický prúd bol vedený znova alkalickými iónmi K^+ a Na^+ . Po ukončení dehydroxylácie (~ 600 °C) tepelná energia iónov bola dostatočná na to, aby opustili svoje potenciálové jamy a preskočili na dostupné miesto, a tak sa zapojili do mechanizmu elektrickej vodivosti.



Obrázok 6.15: Teplotná závislosť striedavej elektrickej vodivosti illitického ílu.

S rastúcou teplotou ióny potrebovali nižšiu energiu z vonkajšieho poľa, aby opustili svoje potenciálové jamy, a aby vykonali úspešný skok, čo viedlo k rastu elektrickej vodivosti s rastúcou teplotou. Aktivačná energia elektrickej vodivosti v tomto teplotnom intervale klesala s rastúcou frekvenciou z 0,77 eV (250 Hz) na 0,31 eV (2 MHz). Mierny rast elektrickej vodivosti je pozorovateľný až do teploty 950 °C, pri ktorej začína tvorba sklenej fázy. Spekanie illitu je podporované viskóznym tokom, lebo prebieha v sklenej fáze. Meranie elektrických veličín je citlivé už na malé množstvá sklenej fázy [66]. Výrazný rast elektrickej vodivosti pozorovaný nad teplotou 950 °C bol pripísaný prítomnosti sklenej fázy, v ktorej sa vytvorili kontinuálne vodivé cesty [33,66]. Aktivačná energia elektrickej vodivosti dosiahla vysoké hodnoty, a to 4,41 eV pri frekvencii 250 Hz, ktorá rástla až na hodnotu 5,55 eV pri 2 MHz. Tento nárast je možné pripísať neschopnosti ťažkých iónov vykonať niekoľko skokov vpred-vzad v sklenej fáze. Vzorku pri týchto teplotách môžeme považovať za dvojfázový materiál, kde nevodivé častice sú obklopené vodivou sklenenou matricou. S napredovaním spekania pórovitosť klesla (zároveň rástla hustota) a vytvorilo sa viac vodivých ciest.



Obrázok 6.16: Teplotná závislosť reálnej časti komplexnej permitivity illitického ílu.

Teplotná závislosť ε' (Obrázok 6.16) vykazuje podobné známky ako teplotná závislosť striedavej elektrickej vodivosti. Po prekonaní lokálneho maxima pri 150 °C ε' klesala, kým nedosiahla svoju minimálnu hodnotu (4.8), ktorá je v súlade s predchádzajúcimi výsledkami [59,67]. Koncentrácia voľných nosičov náboja bola najnižšia pri tejto teplote. Navyše, ióny boli viazané a neboli schopné nasledovať zmeny aplikovaného poľa. S rastúcou teplotou počet relaxujúcich častíc rástol, preto pozorujeme jemný nárast ε' až do teploty 400 °C. So začiatkom dehydroxylácie počet relaxujúcich častíc výraznejšie rástol, čo viedlo k viditeľnému nárastu ε' . Po dehydroxylácii (~600 °C) počet nosičov náboja a dipólov (ktoré boli schopné nasledovať zmeny poľa) rástol mierne. Po objavení sa sklenej fázy výrazne rástla hodnota ε' . Väzobné sily iónov klesli v sklenej fáze, a tak sa boli schopné zapojiť do mechanizmu vodivosti.

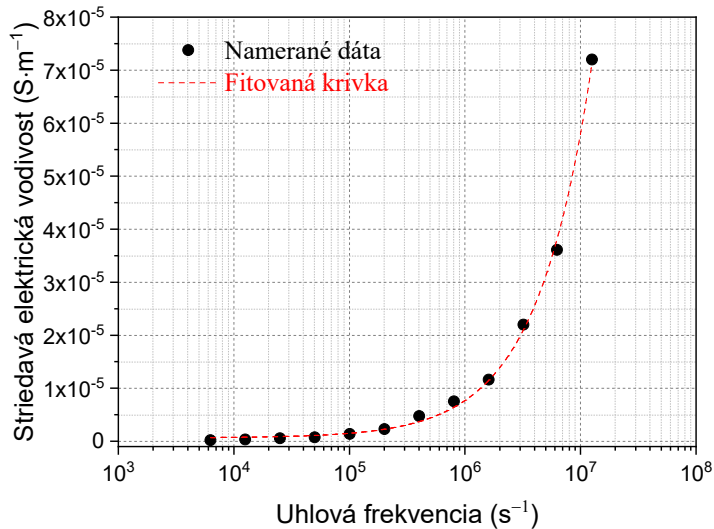
6.2.4 Frekvenčná závislosť striedavej elektrickej vodivosti a reálnej časti komplexnej permitivity

Frekvenčná závislosť striedavej elektrickej vodivosti (Obrázok 6.17) môže byť rozdelená na dve časti. V prvej časti, do určitej hodnoty frekvencie, dominuje mechanizmus podobný jednosmernej vodivosti, a to posuny iónov na dlhé vzdialenosti [62,64]. Tento mechanizmus je reprezentovaný na krivke hodnotami so zanedbateľnou zmenou. Následne, striedavá elektrická vodivosť začala rásť nad určitou hodnotou frekvencie. Tento rast bol spôsobený pohybom iónov v ich potenciálových jamách pred samotným skokom. Pri vysokých frekvenciách sa stalo podstatným okolie iónu, a zároveň aj samotné interakcie iónu s okolím [64]. Ióny vykonávajú skok len na krátke vzdialenosti. Pri vysokých frekvenciách sa tvorilo viac vodivých ciest (impedancia klesá a prúd pretekajúci kapacitnou časťou rastie) [68].

Dáta boli fitované využitím Jonscherovej rovnice (2.6). Názorná ukážka fitu je znázornená na Obrázku 6.17. Parameter s (Tabuľka 6.3) dosahoval hodnoty pod 1 počas celého skúmaného teplotného intervalu, a teda dominantným mechanizmom striedavej elektrickej

vodivosti boli skoky iónov [32,60,61]. Ión nadobudne dostatočnú energiu na vykonanie úspešného skoku a vykoná skok na najbližšie dostupné miesto (potenciálová jama). Podobný charakter kriviek je pozorovateľný až do teploty 1000 °C. Pri vyšších teplotách striedavá elektrická vodivosť rastie podľa vzťahu

$$\sigma \sim \omega^n \quad (6.7)$$



Obrázok 6.17: Závislosť striedavej elektrickej vodivosti od frekvencie. Červená krivka –fitovanie.

Extrapoláciou fitov na nulovú frekvenciu dostaneme jednosmernú vodivosť.

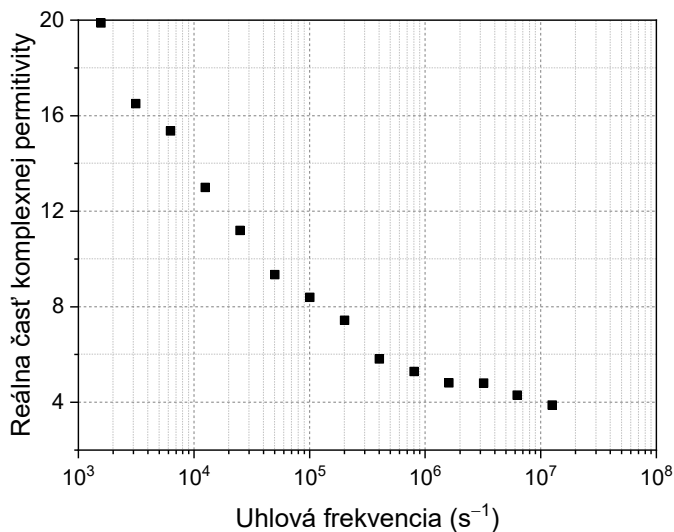
Frekvenčná závislosť ε' (Obrázok 6.18) vykazuje klesajúci charakter s rastúcou frekvenciou. Táto skutočnosť bola vysvetlená (ne)schopnosťou iónov sledovať zmeny aplikovaného poľa. S rastúcou frekvenciou príspevok niektorých polarizačných mechanizmov klesal (polárna a štruktúrna polarizácia), čo viedlo k poklesu hodnoty ε' s rastúcou frekvenciou. Pri najnižších frekvenciách sa môže objaviť dodatočný príspevok od polarizácie elektród [64]. Na druhej strane, pri najvyšších frekvenciách sa vytrváva iba elektrónová a iónová polarizácia. Takýto charakter ε' bol pozorovaný v celom skúmanom teplotnom intervale. Ako rástla

hodnota ε' s rastúcou teplotou, pokles s rastúcou frekvenciou bol stále intenzívnejší.

Tabuľka 6.3: Parametre fitu frekvenčnej závislosti striedavej elektrickej vodivosti illitického ílu.

T / °C	σ_1 / Sm^{-1}	s
200	$4,29 \times 10^{-8}$	0,75
400	$8,78 \times 10^{-7}$	0,88
600	$2,20 \times 10^{-6}$	0,76
800	$1,70 \times 10^{-4}$	0,98
900	$3,27 \times 10^{-4}$	0,79
1000	$1,27 \times 10^{-3}$	0,96

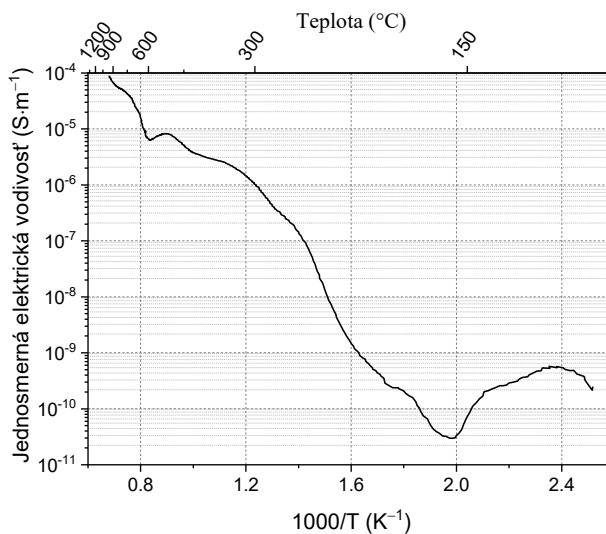
Ustálená hodnota ε' (~ 6) bola pozorovaná pri teplotách nad 600 °C a frekvenciách nad 16 kHz. Avšak, malý pokles bol pozorovateľný pri nižších teplotách, ktorý bol pripísaný nižšej tepelnej energii iónov v nízko teplotnej oblasti (do 600 °C).



Obrázok 6.18: Závislosť reálnej časti komplexnej permitivity illitického ílu od frekvencie.

6.2.5 Teplotná závislosť jednosmernej elektrickej vodivosti illitu

Teplotná závislosť jednosmernej elektrickej vodivosti illitu bola študovaná v teplotnom intervale od 120 °C do 1100 °C (Obrázok 6.19). V prvej časti, do ~170 °C, prebieha uvoľňovanie fyzikálne viazanej vody. Ióny H^+ a OH^- sú dominantné nosiče náboja. Jednosmerná elektrická vodivosť prechádza cez lokálne maximum a následne klesá, až kým nedosiahne svoje minimum pri teplote ~170 °C [31]. Tento jav naznačil, že mobilita a koncentrácia voľných nosičov náboja bola najnižšia práve pri tejto teplote. S ďalším nárastom teploty tiež rástla elektrická vodivosť. Alkalické ióny Na^+ a K^+ sa stali dominantnými nosičmi náboja [26,30,31]. Príspevok uvoľňovania silne viazanej hygroskopickéj vody bol pozorovaný pri teplote ~300 °C v podobe "hrbu" na krivke jednosmernej elektrickej vodivosti.



Obrázok 6.19: Teplotná závislosť jednosmernej elektrickej vodivosti illitického ílu.

Pohyblivosť alkalických iónov rástla s rastúcou teplotou, čo viedlo k rastu jednosmernej elektrickej vodivosti. Aktivačná energia vodivosti v tejto teplotnej oblasti (250 – 440 °C) dosiahla hodnotu 0,85 eV, ktorá je v súlade s aktivačnou energiou alkalických iónov

v alkalických sklách [29]. Pri teplote ~ 450 °C začína dehydroxylácia illitu. Ióny H^+ a OH^- sa stali dominantnými nosičmi náboja. Následný pokles pri ~ 570 °C je pravdepodobne výsledkom reakcie OH^- skupín s alkalickými iónmi a následná tvorba neutrálnych molekúl, ktoré neprispievajú k jednosmernej elektrickej vodivosti [29]. Navyše, odstraňovanie molekúl H_2O viedlo k zníženiu počtu nosičov náboja. Alkalické ióny mali po dehydroxylácii dostatočnú pohyblivosť (kvôli vysokým teplotám), aby prispievali k vedeniu elektrického prúdu, čo viedlo k nárastu elektrickej vodivosti. Pri teplote ~ 900 °C sa začala tvoriť sklená fáza, a tak mohli vzniknúť kontinuálne vodivé cesty, čo viedlo k strmému nárastu elektrickej vodivosti.

6.3 Termofyzikálne a elektrické vlastnosti zmesi illitu a popolčeka

Pripravené boli zmesi illitického ílu s dvomi druhmi popolčeka. Popolček ropnej bridlice (ďalej len „popolček“) je vedľajším produktom výroby elektrickej energie pomocou spaľovania ropnej bridlice. Využitie týchto popolčekov ako druhotných surovín je intenzívne skúmané, keďže ich produkcia presahuje ich využitie (využitie činí ~ 5 % produkcie). Popolček je uskladnený v obrovských skládkach a ich ročná produkcia dosahuje 2.8 mil. tony (2011).

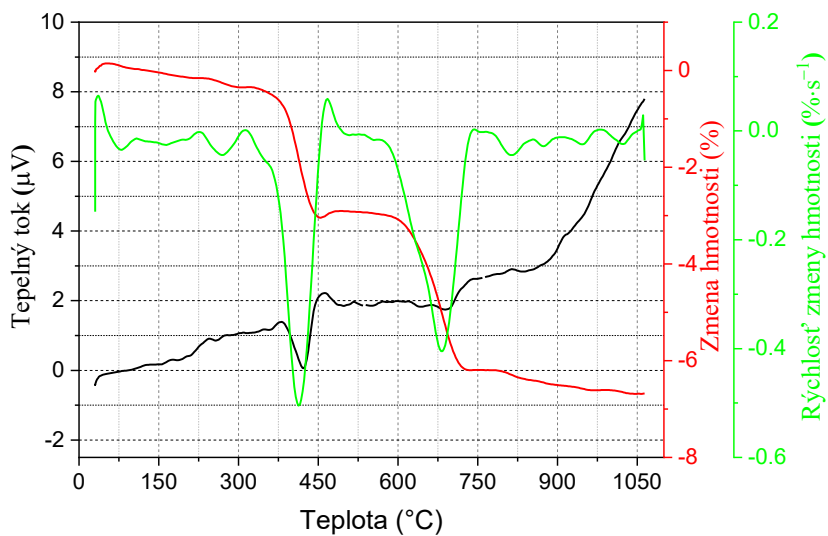
Popolčky boli získané z Estónskej elektrárne a pochádzajú z dvoch rôznych druhov spaľovania: práškové spaľovanie (PF) a spaľovanie v cirkulačnom fluidnom lôžku (CFBC). Obidve technológie majú svoje výhody aj nevýhody. Spaľovanie metódou CFBC je účinnejšie a teplota spaľovania je nižšia (~ 750 °C), čo má za následok nižšiu produkciu emisií NO_x a SO_x . Na druhej strane, metóda PF vyžaduje jemne pomletý prášok s veľkosťou častíc pod 75 μm . Prášok je potom vstrekaný do pece predhriatym vzduchom. Teplota spaľovania je nad 1000 °C [69].

6.3.1 Zmes illitického ílu a popolčeka PF

Chemické zloženie pred hydratáciou PF popolčeka je zobrazený v Tabuľke 6.4. Distribúcia zrnitosti vykazuje 2 rozoznateľné maximá (Obrázok 6.1). Prvé maximum je pozorovateľné pri $\sim 15 \mu\text{m}$ a druhé maximum sa nachádza pri $\sim 200 \mu\text{m}$. Prítomnosť dvoch maxim sa dá vysvetliť tvorbou aglomerátov z menších častíc, ktoré majú nenulový povrchový náboj.

V popolčeku PF je pozorovateľných niekoľko reakcií počas ohrevu (Obrázok 6.20). Fyzikálne viazaná voda sa vyparuje zo vzoriek až do $\sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$. Tento proces je zreteľný aj na krivke MS (Obrázok 6.21), kde je pozorovateľná slabá emisia H_2O . Organické nečistoty vyhoreli blízko teploty $300 \text{ }^\circ\text{C}$, čo ovplyvnilo aj hmotnosť vzorky, ako to je viditeľné na krivke DTG [69]. Tento proces je potvrdený aj výsledkami MS, kde v rovnakom teplotnom intervale bola zaznamenaná emisia CO_2 . Výška emisného píku, ako aj dopad tohto procesu na hmotnosť vzorky naznačujú, že iba malé množstvo organických nečistôt bolo prítomných vo vzorke s popolčekom PF.

Navyše, časť CO_2 môže ostať viazaná v štruktúre vzorky vďaka $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Prvý zreteľný endotermický pík na krivke DTA sa nachádza pri teplote $420 \text{ }^\circ\text{C}$ a značí rozklad portlanditu [70,71]. Tento proces mal navyše značný vplyv na hmotnosť vzorky, ktorá klesla o $\sim 2,5 \%$. Emisia molekúl H_2O bola potvrdená aj na MS krivke.



Obrázok 6.20: DTA/TG popolčeka PF.

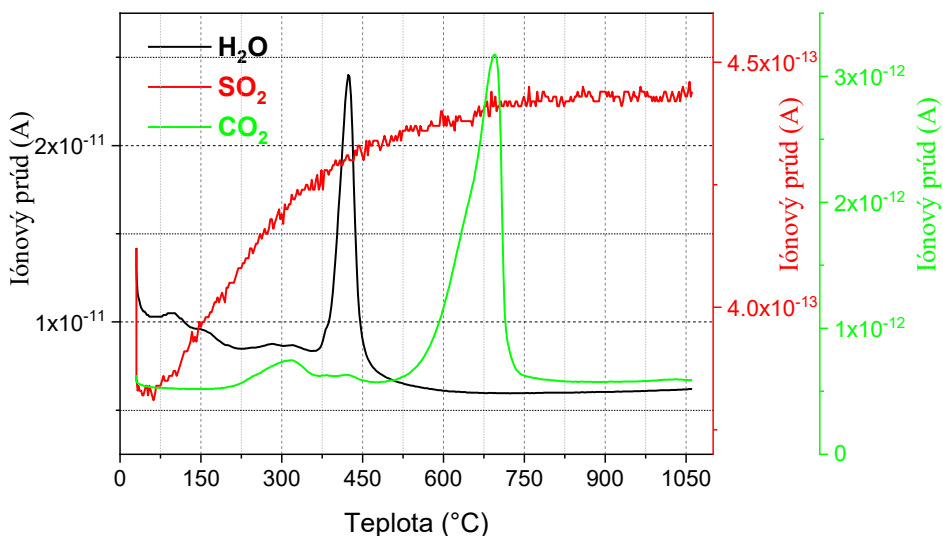
Vzorka	CaO _{tot}	CaO _{free}	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃ tot	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	TiO ₂	LOI
PF	36,0	7,8	4,7	28,3	7,2	3,6	9,2	3,6	0,3	0,14	0,06	0,4	6,5
CF BC	37,2	12,0	2,4	24,0	11,0	5,4	3,6	3,9	0,1	0,15	0,05	0,5	11,7

Vzorika	CaO _{tot}	CaO _{free}	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃ _{tot}	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	TiO ₂	LOI
PF	36.0	7.8	4.7	28.3	7.2	3.6	9.2	3.6	0.3	0.14	0.06	0.4	6.5
CFBC	37.2	12.0	2.4	24.0	11.0	5.4	3.6	3.9	0.1	0.15	0.05	0.5	11.7

Tabuľka 6.4: Chemické zloženie popolčiekov

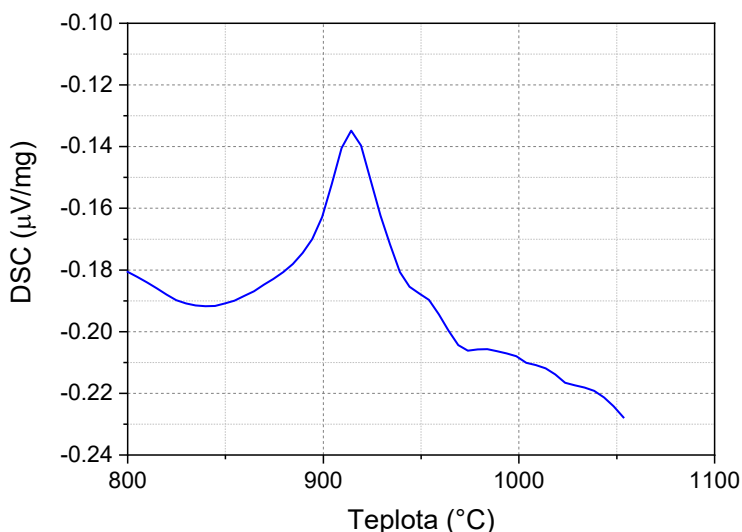
S ďalším nárastom teploty bol pozorovaný výrazný pokles hmotnosti, ktorý bol pripísaný rozkladu CaCO_3 v teplotnom intervale od $580\text{ }^\circ\text{C}$ do $740\text{ }^\circ\text{C}$. Pokles hmotnosti dosiahol $\sim 3,1\%$. Proces rozkladu CaCO_3 bol pozorovateľný aj na krivke MS, kde bol pozorovaný výrazný pík zodpovedajúci emisii CO_2 vo vyššie spomenutom teplotnom intervale [69,71,72]. S ďalším nárastom teploty už neboli zaznamenané žiadne ďalšie procesy a celková strata hmotnosti dosiahla $6,7\%$. Dôležité je poznamenať, že počas celého skúmaného teplotného intervalu nebola zaznamenaná emisia SO_2 . Nepriítomnosť emisie SO_2 môže byť spojená s tvorbou anhydritu [69]. Z toho plynie, že popolček PF môže byť vhodnou čiastočnou náhradou ílu.

Po termickej analýze popolčeka PF a odhalení všetkých reakcií, ktoré prebiehajú počas ohrevu, bola vykonaná DSC analýza zmesi popolčeka PF s illitickým ílom. V nízkotepotnom intervale (do $\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$) je krivka superpozíciou charakteristických kriviek jednotlivých zložiek. Práve preto len vysokoteplotná časť krivky DSC je prezentovaná na Obrázku 6.22.



Obrázok 6.21: Plyny uvoľňované z popolčeka PF počas ohrevu.

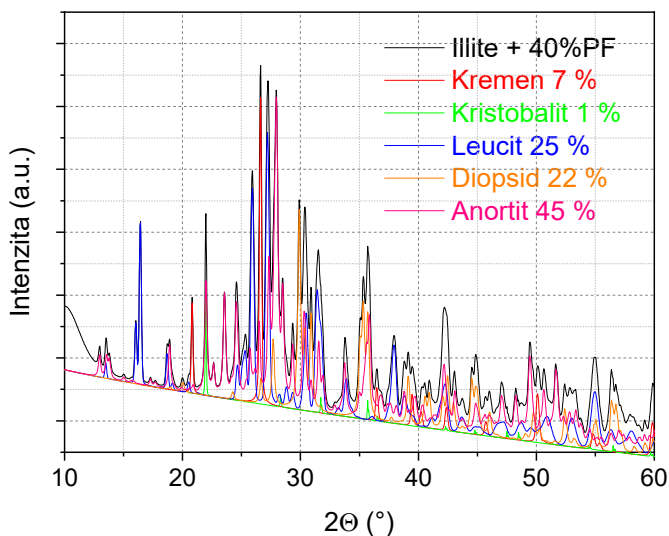
V teplotnom intervale od 800 °C do 1050 °C je pozorovateľný jeden exotermický pík na krivke DSC. Maximum píku sa nachádza pri ~910 °C, čo prislúcha kryštalizácii anortitu. Bod tavenia popolčeka je nižší, ako bod tavenia ílu, a tak popolček podporuje proces spekania. Voľné CaO, ktoré zostalo v štruktúre vzorky po rozklade CaCO₃, podporuje vznik nových kryštalických fáz [21,73]. XRD fázová analýza (Obrázok 6.23) potvrdila prítomnosť anortitu ako dominantnej kryštalickej fázy. Okrem anortitu boli identifikované aj diopsid a leucit ako významné kryštalické fázy vo vzorke. Zvýšená kryštalinita zlepšuje mechanické vlastnosti vzorky [74].



Obrázok 6.22: DSC analýza illitického ílu s 40 hm.% obsahom popolčeka PF.

Špecifický povrch vzoriek dosiahol pri izbovej teplote 25,1 m²/g, čo predstavuje mierne nižšiu hodnotu, ako v prípade illitického ílu. Zmeny rozmerov dvoch zmesí illitického ílu s popolčekom PF boli skúmané v teplotnom intervale od izbovej teploty do 1100 °C (Obrázok 6.24). Vyparovanie fyzikálne viazanej vody malo za následok kontrakciu vzoriek od teploty okolo 100 °C. Po dokončení tejto reakcie sa častice usadili bližšie k sebe, vyvolajúc zmraštenie vzoriek.

Táto kontrakcia končila pri ~ 200 °C a rozmery oboch vzoriek zostali nezmenené až do teploty ~ 450 °C. Dehydroxylácia illitu a $\alpha \rightarrow \beta$ premena kremeňa viedli k zreteľnej expanzii vzoriek nad touto teplotou. Po dehydroxylácii sa začína rozklad CaCO_3 , čo obmedzuje expanziu vzoriek (v porovnaní s čistou illitickou hlinou) až do 820 °C. Expanzia vzorky s obsahom 20 hm.% PF popolčeka dosiahla hodnotu 0,8 %, kým expanzia vzorky s obsahom 40 hm.% PF popolčeka až 1 % pri tejto teplote. Pri vyšších teplotách sa vytvorila sklená fáza, ktorá podporovala proces spekania viskóznym tokom [21]. Súbežne so spekaním sa začala kryštalizácia nových minerálnych fáz (anortit).

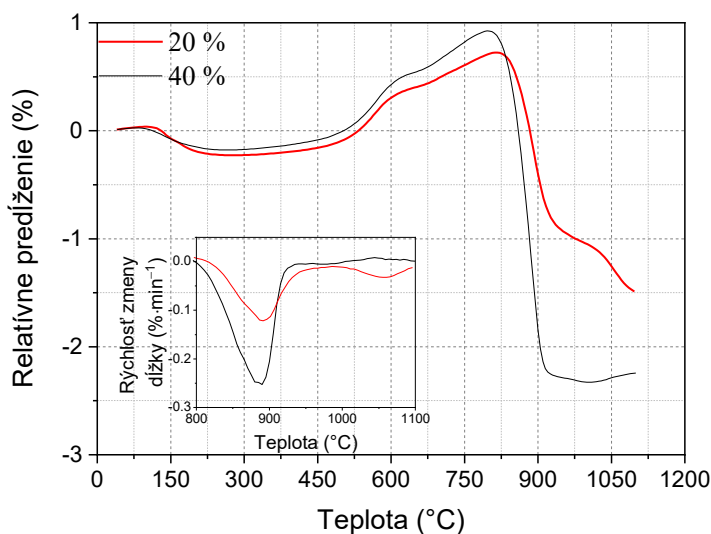


Obrázok 6.23: XRD analýza illitického ílu so 40 hm.% obsahom popolčeka PF po výpale na 1100 °C.

Najvyššia rýchlosť spekania bola pozorovaná pri teplote 896 °C pre vzorku ID2 a 885 °C pre vzorku ID4. So zvyšujúcou sa teplotou sa mechanické vlastnosti vzoriek zlepšili (absorpcia vody, pevnosť v tlaku) [74]. Tento jav je pripisovaný vzniku nových kryštalických fáz vďaka obsahu CaO. Špecifický povrch vzorky ID4 klesol na $1,3 \text{ m}^2/\text{g}$ pri teplote 1100 °C. Navyše, celkové zmraštenie vzoriek bolo výrazne väčšie ako čistého illitického ílu (Tabuľka 6.5). Výsledky termických analýz vzorky so 40 hm.% obsahom popolčeka PF boli uspokojujúce, preto bola táto zmes vybraná pre ďalšie

analýzy. Vzorka mala kompaktnú mikroštruktúru, kde sa vytvorili kryštály ihlového tvaru na čiastočne roztavenom povrchu.

Uvoľňovanie fyzikálne viazanej vody malo zreteľný efekt na teplotnej závislosti striedavej elektrickej vodivosti (Obrázok 6.25). Vodivosť rástla s rastúcou teplotou, kým nedosiahla svoje maximum. Teplota maxima korešponduje s teplotou, pri ktorej je vyparovanie fyzikálne viazanej vody najintenzívnejšie ($\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$). Nad touto teplotou striedavá elektrická vodivosť strmo klesala kvôli klesajúcemu množstvu voľných nosičov náboja (ióny H^+ a OH^-). Elektrická vodivosť dosiahla svoje minimum po odstránení fyzikálne viazanej vody zo vzorky. Skúmaná vzorka uvoľnila všetku fyzikálne viazanú vodu po 2000 s ($\sim 34\text{ min}$) izotermického ohrevu.



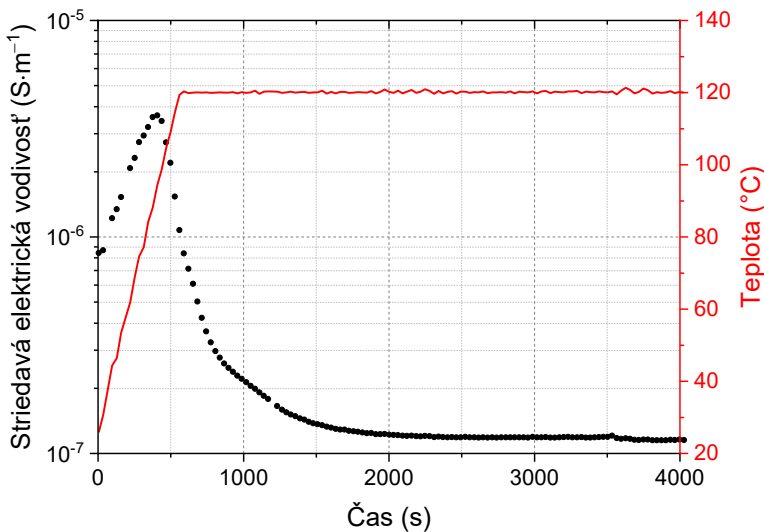
Obrázok 6.24: Termodilatometria illitického ílu s 20 hm.% a 40 hm.% obsahom popolčeka PF. Vložený obrázok: Rýchlosť zmeny dĺžky počas ohrevu od 700 °C do 1100 °C.

Frekvenčná závislosť striedavej elektrickej vodivosti sa vyvíjal podľa Jonscherovej rovnice (2.6). Hodnoty σ_1 a s boli určené pri troch teplotách: 60 °C, 120 °C (pred izotermickým ohrevom) a 120 °C (po izotermickom ohreve) (Tabuľka 6.6). Najvyššia hodnota σ_1 bola dosiahnutá pri teplote 120 °C (pred izotermickým ohrevom).

Tabuľka 6.5: Vývoj špecifického povrchu počas výpalu.

Teplota výpalu (°C)	Illit	Illit, 60% + CFBC, 40%	Illit, 60% + PF, 40%
Green	28,9	22,8	25,1
900	3,9	1,5	2,1
1000	1,4	1,9	1,2
1100	0,5	1,2	1,3

Podobne ako striedavá elektrická vodivosť, aj ε' dosiahla svoje maximum pri teplote ~ 100 °C (Obrázok 6.26). Po dosiahnutí tohto maxima bol pozorovaný výrazný pokles. Hodnota ε' klesla zo 75 na ~ 2 po uvoľnení fyzikálne viazanej vody. Na rozdiel od striedavej elektrickej vodivosti, ε' dosiahla svoje minimum rýchlejšie, už po 1500 s (25 min) izotermického ohrevu.



Obrázok 6.25: Vývoj striedavej elektrickej vodivosti illitického ílu so 40 hm.% obsahom popolčeka PF počas sušenia.

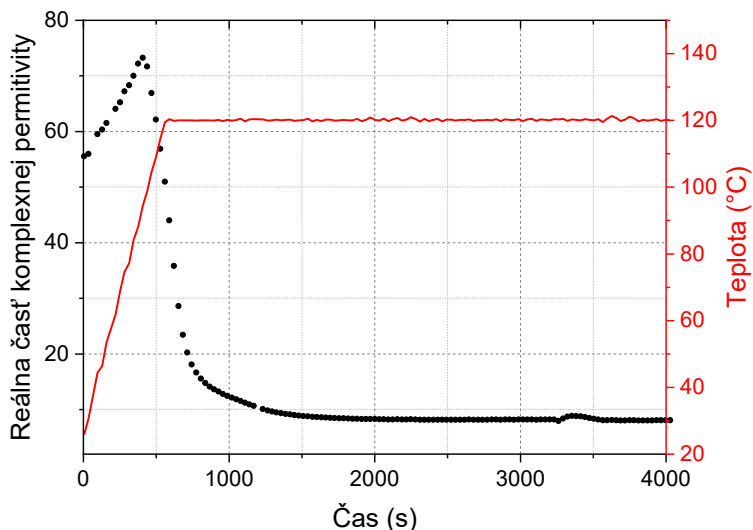
Plytký pík pod 250 °C na teplotnej závislosti striedavej elektrickej vodivosti značí vyparovanie zvyškovej fyzikálne viazanej vody zo vzorky (Obrázok 6.27). Pík je výraznejší na teplotnej závislosti ε' (Obrázok 6.28). Pri týchto teplotách sú dominantnými nosičmi náboja produkty disociácie fyzikálne viazanej vody. Po vyparovaní fyzikálne viazanej vody striedavá elektrická vodivosť rástla so

zvyšujúcou sa teplotou. Dominantnými nosičmi náboja sa stali alkalické ióny (K^+ a Na^+), napriek tomu, že aj ióny Ca^{2+} boli prítomné vo vzorke.

Tabuľka 6.6: Parametre fitu frekvenčnej závislosti striedavej elektrickej vodivosti illitického ílu s prídavkom 40 hm.% popolčeka PF pri rôznych teplotách počas sušenia.

$T / ^\circ C$	$\sigma_1 / S \cdot m^{-1}$	s
60	$3,56 \times 10^{-7}$	0,79
120 – začiatok izotermy	$5,16 \times 10^{-6}$	1,21
120 – koniec izotermy	$6,55 \times 10^{-7}$	1,83

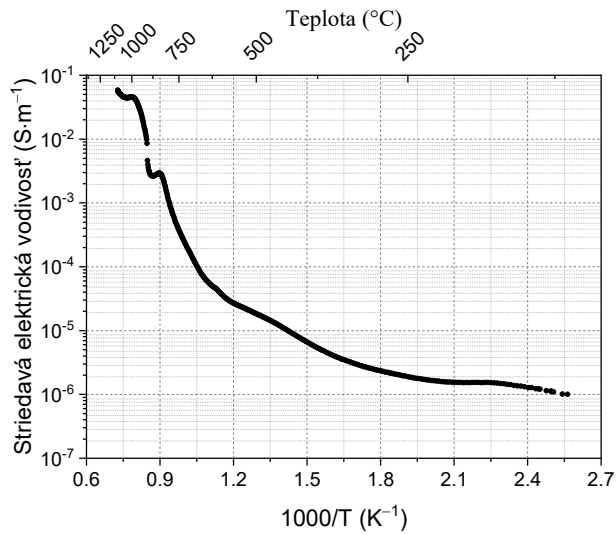
Vysvetlenie spočíva v rozdielnej veľkosti spomenutých iónov [26]. Rozklad portlanditu mal zanedbateľný efekt na teplotnú závislosť striedavej elektrickej vodivosti aj na teplotnú závislosť ε' . Navyše, tento proces prebieha pri teplote ~ 420 °C, kde sa začína aj dehydroxylácia illitu. Počas dehydroxylácie, ióny H^+ a OH^- sa stali dominantnými nosičmi náboja. Aktivačná energia elektrickej vodivosti v opisovanom teplotnom intervale (290 – 470 °C) dosiahla 0,41 eV (pri frekvencii 1 kHz). Táto hodnota potvrdzuje, že dominantnými nosičmi náboja boli ióny H^+ a OH^- (pochádzajúce z rozkladu portlanditu a začínajúcej sa dehydroxylácie illitu). Po dehydroxylácii striedavá elektrická vodivosť strmo rástla s rastúcou teplotou. Aktivačná energia elektrickej vodivosti v teplotnom intervale 500 °C až 730 °C dosiahla 1,14 eV (pri 1 kHz). Dominantnými nosičmi náboja boli ióny H^+ a OH^- a alkalické ióny. Pri teplote ~ 830 °C skončil proces rozkladu $CaCO_3$, ktorý zapríčinil dočasné spomalenie nárastu vodivosti. Pohyb nosičov náboja počas tohoto procesu bol obmedzený, čo dokazuje aj teplotná závislosť ε' v diskutovanom teplotnom intervale. Rozklad $CaCO_3$ viedol ku vzniku iónov Ca^{2+} , ktoré sa stali dominantným nosičom náboja. Zároveň sa začala tvoriť sklená fáza. Ióny sa pohybovali ľahšie v novovytvorenej sklenej fáze, čo viedlo k strmému nárastu elektrickej vodivosti.



Obrázok 6.26: Vývoj reálnej časti komplexnej permitivity illitického ílu s obsahom 40 hm.% popolčeka PF počas sušenia.

Spomalenie rastu elektrickej vodivosti pri teplote ~ 940 °C reprezentuje vznik nových kryštalických fáz. Počas kryštalizácie je voľný pohyb iónov obmedzený, a tak sa nemôžu zapájať do mechanizmu elektrickej vodivosti. Podobný charakter vykazuje teplotná závislosť ε' pri teplote ~ 940 °C. Po kryštalizácii elektrická vodivosť rástla s rastúcou teplotou.

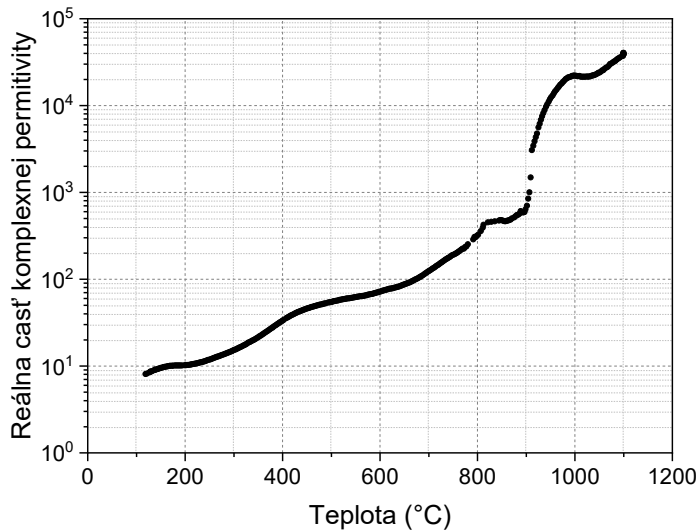
Frekvenčná závislosť striedavej elektrickej vodivosti a ε' bola skúmaná pri troch teplotách (300 °C, 600 °C a 1000 °C). Frekvenčná závislosť striedavej elektrickej vodivosti splnila Jonscherovu rovnicu vo všetkých skúmaných prípadoch (Tabuľka 6.7). Parametre fitu potvrdili skoky iónov ako dominantný mechanizmus elektrickej vodivosti. Pri nízkych frekvenciách dominujú výchylky vodivých častíc na dlhé vzdialenosti. Avšak, s rastúcou frekvenciou, ióny nedisponujú dostatočným časom na vykonanie úspešného preskoku a interakcie krátkeho dosahu sa stávajú dôležitými.



Obrázok 6.27: Teplotná závislosť striedavej elektrickej vodivosti illitického ílu s prídavkom 40 hm.% popolčeka PF.

6.3.2 Zmes illitického ílu a popolčeka CFBC

Popolček CFBC obsahoval viac voľného CaO ako popolček PF (Tabuľka 6.4). Rozdelenie veľkosti častíc vykazuje 2 maximá: jedno pri 13 μm a druhé pri 56 μm (Obrázok 6.1). Veľké aglomeráty neboli pozorované.

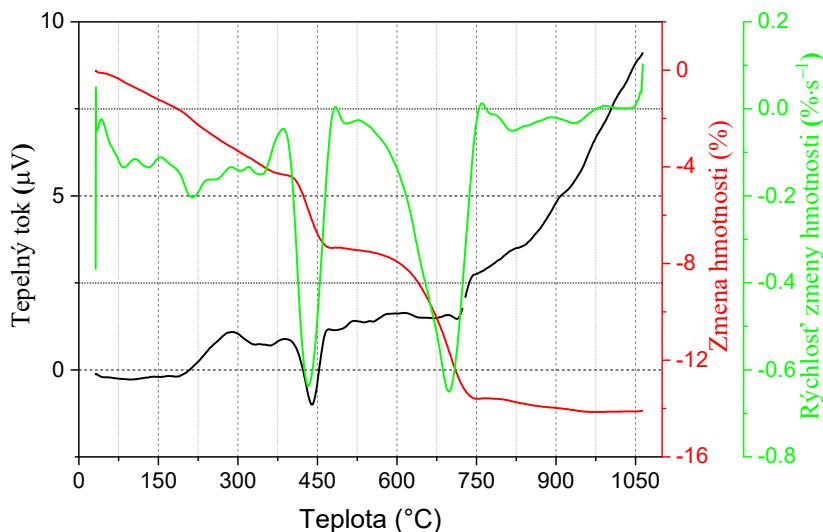


Obrázok 6.28: Teplotná závislosť reálnej časti komplexnej permitivity illitického ílu s prídavkom 40 hm.% popolčeka PF.

Tabuľka 6.7: Parametre fitu frekvenčnej závislosti striedavej elektrickej vodivosti illitického ílu s prídavkom 40 hm.% popolčeka PF pri rôznych teplotách.

$T / ^\circ\text{C}$	$\sigma_1 / \text{S}\cdot\text{m}^{-1}$	s
300	$4,48 \times 10^{-6}$	1,36
600	$1,40 \times 10^{-5}$	0,77
1000	$2,00 \times 10^{-2}$	0,11

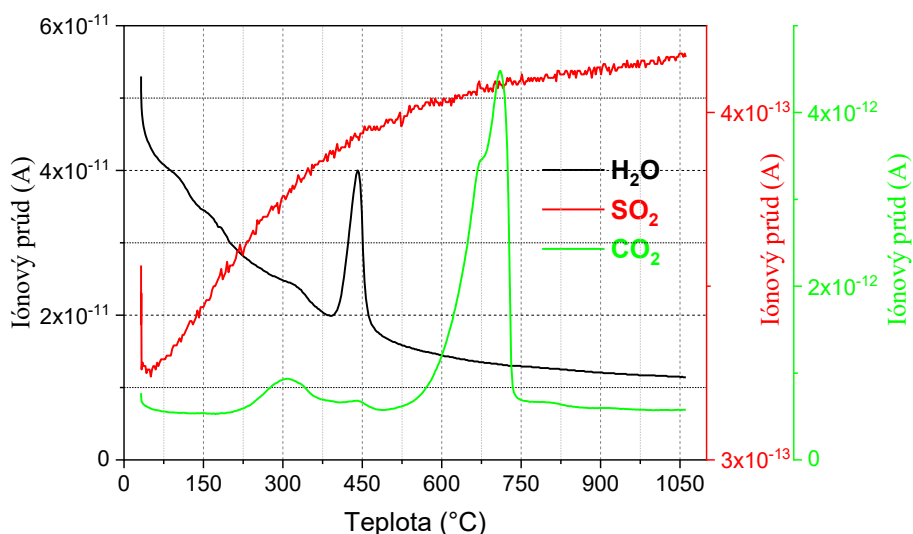
Prvou reakciou počas ohrevu je uvoľňovanie fyzikálne viazanej vody z popolčeka CFBC [75]. Tento proces je pozorovateľný na TG zázname, prebieha do $\sim 200^\circ\text{C}$ a má za následok pokles hmotnosti o 2,2 %. Táto hodnota je výrazne vyššia ako v prípade popolčeka PF a naznačuje, že popolček CFBC viaže viac vody. Tiež to môže byť vysvetlené vyšším povrchovým nábojom častíc popolčeka CFBC, ako majú častice popolčeka PF. Exotermický pík je pozorovateľný na DTA krivke so začiatkom pri teplote $\sim 220^\circ\text{C}$ (Obrázok 6.29). Tento pík naznačuje rozklad organických nečistôt vo vzorke. Tento rozklad bol potvrdený aj výsledkami MS (Obrázok 6.30), kde bola pozorovaná dvojkroková emisná CO_2 molekúl. V prvom kroku klesla hmotnosť vzorky o 1,7 %, čo značí, že množstvo organickej látky v popolčeku CFBC bolo väčšie, ako v popolčeku PF.



Obrázok 6.29: DTA/TG popolčeka CFBC.

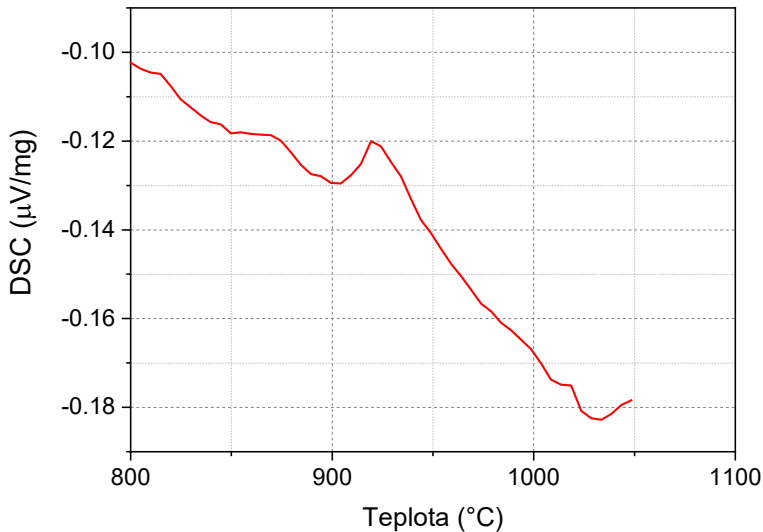
Endotermický pík v teplotnom intervale od 378 °C do 482 °C reprezentuje rozklad portlanditu [71,72]. Hmotnosť vzorky klesla počas tejto reakcie o 2,8 % a najvyššia rýchlosť reakcie bola pozorovaná pri teplote 440 °C (v súlade s krivkami DTG a emisiou H₂O molekúl). Okrem rozkladu portlanditu vo vyššie spomenutom teplotnom intervale prebiehal aj rozklad zvyšných organických materiálov.

Rozklad CaCO₃ začal pri teplote 540 °C a prebiehal až do teploty 770 °C. Počas tohto procesu bola pozorovaná emisia CO₂ zo vzorky. Pokles hmotnosti značil rozklad výrazného množstva CaCO₃. Jej hodnota dosiahla 6 %.



Obrázok 6.30: Uvoľnené plyny počas ohrevu popolčeka CFBC.

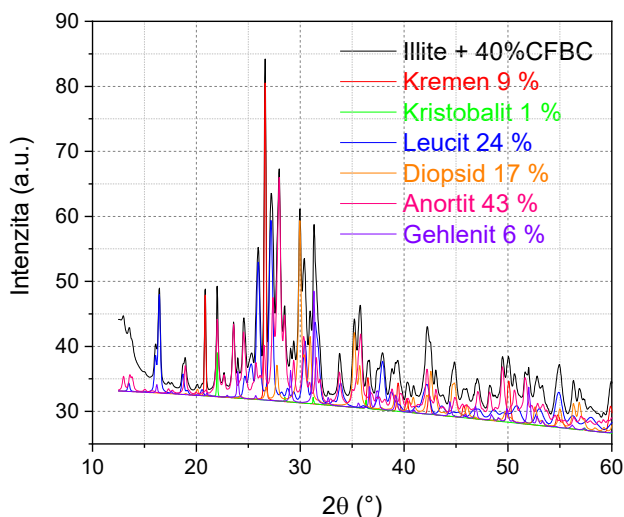
Táto hodnota predstavuje skoro dvojnásobok poklesu hmotnosti v prípade popolčeka PF. Celkový pokles hmotnosti dosiahol až 14,1 %, oveľa viac, ako v prípade popolčeka PF. Emisia molekúl SO₂ nebola vôbec pozorovaná.



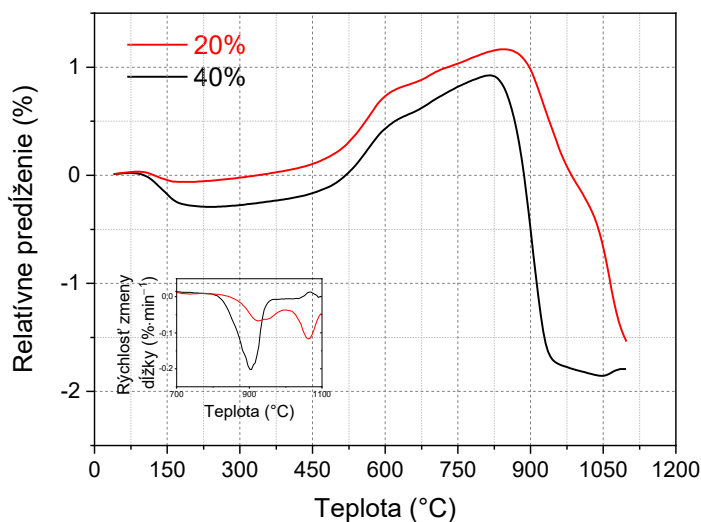
Obrázok 6.31: DSC krivka illitického ílu s prídavkom 40 hm.% popolčeka CFBC.

DSC krivka vzorky IA4 (40 hm.% popolčeka CFBC) (Obrázok 6.31) vykazuje jeden menej výrazný exotermický pík pri teplote ~ 925 °C. Tento pík reprezentuje tvorbu anortitu vo vzorke, ktorý je zároveň aj dominantnou minerálnou fázou (Obrázok 6.32). Podobne ako v prípade vzorky so 40 hm.% obsahom popolčeka PF, diopsid a leucit boli identifikované ako ďalšie kryštalické fázy vo vzorke. Množstvo ďalších kryštalických fáz je nevýrazné vzhľadom k obsahu vyššie spomenutých fáz.

Zmeny rozmerov vzorky korešpondujú s procesmi prebiehajúcimi v illitickom íle a v popolčeku CFBC (Obrázok 6.33). Po vyparovaní fyzikálne viazanej vody sa rozmery vzorky menili iba nepatrne. Výrazná expanzia vzoriek bola pozorovaná na začiatku dehydroxylácie illitu (~ 450 °C). Expanzia po dehydroxylácii bola vyvolaná obsahom illitu vo vzorkách. Avšak, expanzia bola nižšia kvôli rozkladu CaCO_3 . Následne, tepelná rozťažnosť vzoriek dominovala, kým sa nezačala tvoriť sklená fáza (~ 850 °C). Tento proces viedol k výraznej kontrakcii vzoriek s najvyššou rýchlosťou pri teplote 920 °C (vzorka so 40 hm.% obsahom popolčeka). Tvorba nových minerálnych fáz prebiehala počas spekania viskóznym tokom.



Obrázok 6.32: XRD analýza illitického ílu s prídavkom 40 hm.% popolčeka CFBC po výpale na 1100 °C.



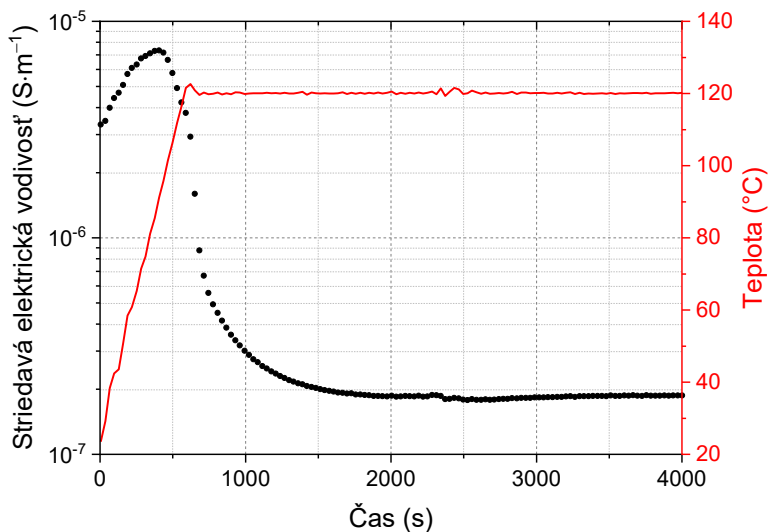
Obrázok 6.33: Termodilatometria illitického ílu s prídavkom 20 hm.% a 40 hm.% popolčeka CFBC. Vložený obrázok: Rýchlosť zmeny dĺžky v teplotnom intervale od 700 °C do 1100 °C.

V prípade vzorky s 20 hm.% obsahom popolčeka bol pozorovaný pík pri teplote 1050 °C, ktorý bol pripísaný vyššiemu obsahu illitického ílu. Celková kontrakcia vzoriek dosiahla 1,5 % pre vzorku s 20 hm.% obsahom popolčeka a 1,8 % pre vzorku s 40 hm.% obsahom

popolčeka. Tavenie popolčeka podporilo spekanie vzoriek a znížilo obsah amorfnej fázy v produkte.

Vzorka s najvyšším obsahom CFBC popolčeka bola zvolená pre ďalšie analýzy. Vývoj špecifického povrchu je zhrnutý v Tabuľke 6.5.

Najväčšia intenzita vyparovania fyzikálne viazanej vody bola pozorovaná pri teplote ~ 100 °C, kde striedavá elektrická vodivosť, aj ϵ' vykazujú maximum (Obrázok 6.34 a Obrázok 6.35). Dominantnými nosičmi náboja sú ióny H^+ a OH^- , ktoré sú produktmi rozkladu fyzikálne viazanej vody. Postupným vyparovaním fyzikálne viazanej vody množstvo iónov klesalo, čo viedlo k poklesu počtu mobilných nosičov náboja a zároveň k poklesu striedavej elektrickej vodivosti (nad 100 °C). Po vyparovaní fyzikálne viazanej vody striedavá elektrická vodivosť dosiahla ustálenú hodnotu (po 1500 s; 30 min) a už nevykazovala žiadne zmeny počas izotermického ohrevu.



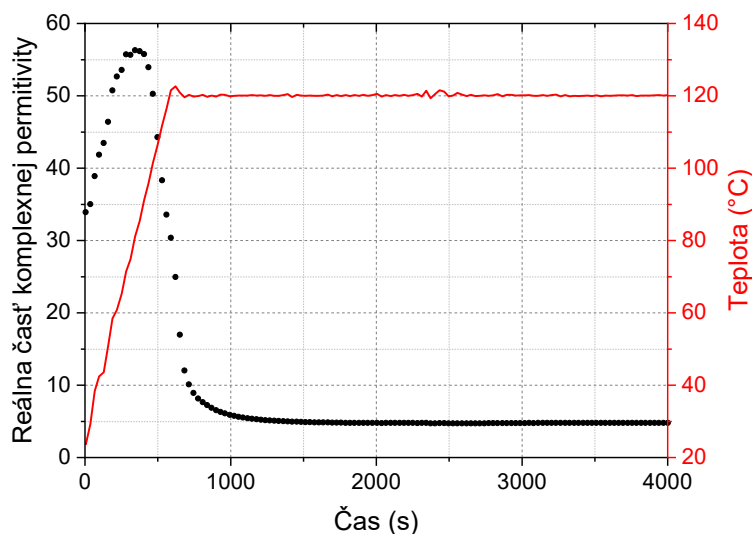
Obrázok 6.34: Vývoj striedavej elektrickej vodivosti illitického ílu s prídavkom 40 hm.% popolčeka CFBC počas sušenia.

Hodnota ϵ' klesala súčasne s klesajúcim obsahom fyzikálne viazanej vody vo vzorke (dípóly) z 55 na ~ 5 . Ustálená hodnota ϵ' bola dosiahnutá po 1200 s (20 min).

Tabuľka 6.8: Parametre fitu frekvenčnej závislosti striedavej elektrickej vodivosti illitického ílu s prídavkom 40 hm.% popolčeka CFBC pri rôznych teplotách počas sušenia.

$T / ^\circ\text{C}$	$\sigma_1 / \text{S}\cdot\text{m}^{-1}$	s
60	$7,45 \times 10^{-7}$	0,63
120 – začiatok izotermy	$3,51 \times 10^{-6}$	1,36
120 – koniec izotermy	$4,89 \times 10^{-7}$	2,00

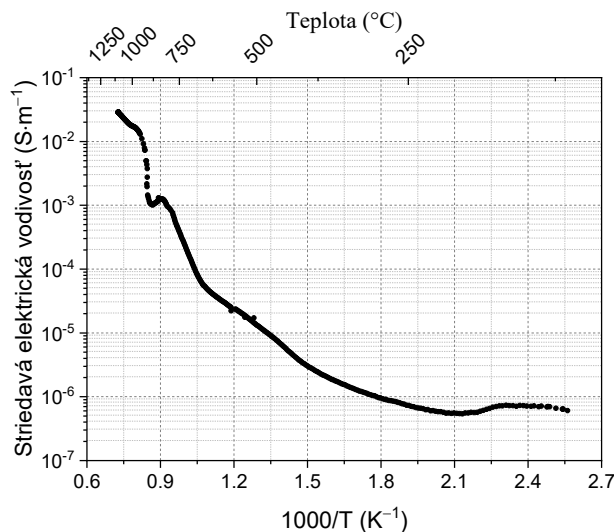
Frekvenčná závislosť striedavej elektrickej vodivosti bola vyhodnotená pomocou Jonscherovej rovnice (2.6). Ako to vyplýva z hodnoty parametra s (Tabuľka 6.8), dominantným mechanizmom vodivosti sú skoky iónov (tzv. *hopping mechanism*). Časť fyzikálne viazanej vody ostala viazaná vo vzorke a vyparuje sa pri teplotách do 250 °C (Obrázok 6.36). Dominantnými nosičmi náboja v tomto teplotnom regióne sú ióny H^+ a OH^- . S rastom teploty nad 250 °C sa menila striedavá elektrická vodivosť len nevýrazne kvôli nízkej tepelnej energii alkalických iónov. Navyše, počet dostupných vakantných miest pre skoky iónov je nízky pri tejto teplote. Nevýrazný pík medzi 420 °C a 600 °C je spôsobený dehydroxyláciou illitu (pozorovateľný na krivke striedavej vodivosti aj ϵ').



Obrázok 6.35: Vývoj reálnej časti komplexnej permitivity illitického ílu s prídavkom 40 hm.% popolčeka CFBC počas sušenia.

V tomto teplotnom intervale dominantnými nosičmi náboja sú ióny H^+ a OH^- , ktoré pochádzajú zo štruktúry illitu. Potvrzuje to aj hodnota aktivačnej energie elektrickej vodivosti, ktorá dosiahla 0,76 eV (pri 1 kHz) v teplotnom intervale od 350 °C do 720 °C. Súbežne s dehydroxyláciou illitu prebiehal aj rozklad portlanditu. Po skončení dehydroxylácie, alkalické ióny K^+ a Na^+ sa stali dominantnými nosičmi náboja. Počet dostupných vakantných miest, ako aj tepelná energia alkalických iónov rástli, čo viedlo k exponenciálnemu rastu striedavej elektrickej vodivosti nad teplotou 600 °C.

Strmý rast je zreteľný až do teploty konca rozkladu $CaCO_3$ (~850 °C). Proces je pozorovateľný poklesom striedavej elektrickej vodivosti, čo značí, že pohyb nosičov náboja bol obmedzený. Po dokončení rozkladu $CaCO_3$ sa stali ióny Ca^{2+} dominantnými nosičmi náboja. Vznik sklenej fázy (~900 °C) podporil pohyb iónov, keďže vďaka zmenšeniu potenciálových jám potrebovali menej energie na ich opustenie. Pri teplote ~940 °C sa rast elektrickej vodivosti spomalil kvôli vzniku nových kryštalických fáz. Tento pokles nebol rovnako výrazný na teplotnej závislosti ε' , ktoré rastie monotónne s rastúcou teplotou.



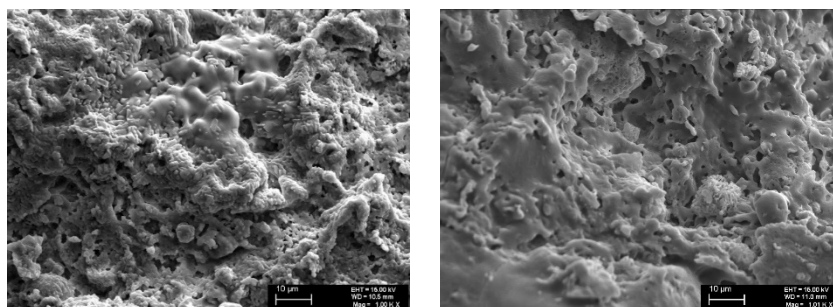
Obrázok 6.36: Závislosť striedavej elektrickej vodivosti illitického ílu s prídavkom 40 hm.% popolčeka CFBC od teploty.

Frekvenčná závislosť striedavej elektrickej vodivosti potvrdila, že skoky iónov sú dominantným mechanizmom vodivosti v celom teplotnom intervale (Tabuľka 6.9).

Tabuľka 6.9: Parametre fitu frekvenčnej závislosti striedavej elektrickej vodivosti illitického ílu s prídavkom 40 hm.% popolčeka CFBC pri rôznych teplotách.

$T / ^\circ\text{C}$	$\sigma_1 / \text{S}\cdot\text{m}^{-1}$	s
300	$7,76 \times 10^{-7}$	1,73
600	$1,76 \times 10^{-5}$	0,88
1000	$1,00 \times 10^{-2}$	0,30

Snímky SEM (Obrázok 6.37) vypálených vzoriek vykazujú čiastočne roztavený povrch. Vo vzorke so 40 hm.% obsahom popolčeka PF sa tvorili kryštáliky pripomínajúce ihlu. Taktiež, mikroštruktúra vzoriek obsahuje mnoho mikropórov.



Obrázok 6.37: Snímky SEM vzorky pripravenej z illitického ílu s prídavkom 40 hm.% popolčeka PF (vľavo) a 40 hm.% popolčeka CFBC (vpravo) vypálených na 1100 °C.

6.4 Kryštalizácia anortitu opísaná pomocou dielektrických vlastností

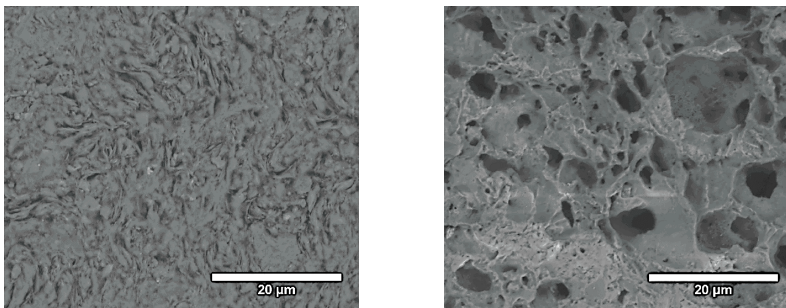
Anortit je koncovým členom skupiny plagioklasových živcov. Chemický vzorec anortitu je $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ a pozostáva zo 43,2 hm.% SiO_2 , 36,6 hm.% Al_2O_3 a 20,2 hm.% CaO . Medzi výhody anortitu patrí vysoká chemická odolnosť, nízka dielektrická

konštanta a dobré mechanické vlastnosti. K dosiahnutiu kryštalizácie anortitu z ílových materiálov je potrebná zmes so správnou stochiometriou. Zmes illitu a CaCO_3 umožňuje priblížiť sa k stochiometrii anortitu. V štruktúre je nadbytočný K_2O , ktorý podporuje vznik iných minerálnych fáz (leucit). Na druhej strane, leucit má priaznivé účinky na fyzikálne vlastnosti finálneho produktu [76].

Použitý režim výpalu pozostával z troch častí:

1. Ohrev z izbovej teploty na $780\text{ }^\circ\text{C}$ s rýchlosťou ohrevu $25\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$
2. Izotermický ohrev pri $780\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 20 min
3. Ohrev zo $780\text{ }^\circ\text{C}$ na $1150\text{ }^\circ\text{C}$ s rýchlosťou ohrevu $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

Vyššie opísaný režim ohrevu bol zvolený tak, aby sa skrátil čas výpalu a zároveň aby bol dostatok času na rozklad CaCO_3 počas izotermického ohrevu. V poslednej časti bola skúmaná kryštalizácia nových minerálnych fáz. V nasledujúcich podkapitolách bude predmetom diskusie len teplotný interval od $780\text{ }^\circ\text{C}$ do $1150\text{ }^\circ\text{C}$.



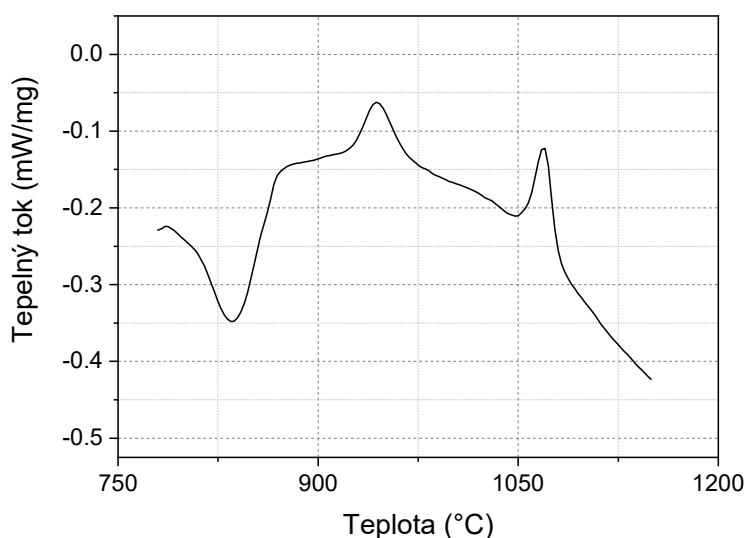
Obrázok 6.38: Snímky SEM po výpale na $780\text{ }^\circ\text{C}$ (vľavo) a $1150\text{ }^\circ\text{C}$ (vpravo).

6.4.1 Termofyzikálne vlastnosti zmesi illitického ílu a CaCO_3

Počiatočná mikroštruktúra vzorky pri $780\text{ }^\circ\text{C}$ bola homogénna, bez väčších pórov (Obrázok 6.38). Na DSC krivke (Obrázok 6.39) je viditeľný endotermický pík pri teplote $830\text{ }^\circ\text{C}$, ktorý súvisí s rozkladom CaCO_3 [77]. Po skončení tohto procesu bola zaručená prítomnosť všetkých základných minerálov (SiO_2 , Al_2O_3 a CaO) pre

kryštalizáciu anortitu ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Ostrý exotermický pík pri teplote $940\text{ }^\circ\text{C}$ značí kryštalizáciu anortitu. Avšak, keďže nebola dosiahnutá ideálna stochiometria anortitu, pri vysokých teplotách kryštalizovali aj iné minerálne fázy.

Pík pri $1070\text{ }^\circ\text{C}$ je spojený s kryštalizáciou leucitu (KAlSi_2O_6), ktorý je podporovaný obsahom K_2O v illite. Prítomnosť týchto minerálnych fáz bola potvrdená analýzou XRD (Obrázok 6.40). Výsledná mikroštruktúra vzorky je porézna (Obrázok 6.41). Póry sa tvorili počas rozkladu CaCO_3 , ktorý je spojený s emisiou plynného CO_2 .



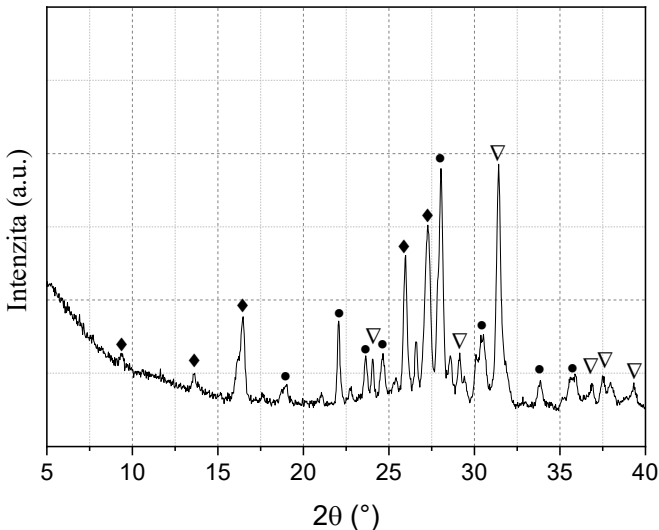
Obrázok 6.39: DSC krivka pripravenej zmesi.

Termodilatometrická analýza ukázala, že vzorka vykazovala neustálu expanziu až do teploty $\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$, kvôli expanzii kryštálov illitu (Obrázok 6.41) [47]. Kryštalizácia anortitu priniesla významnú kontrakciu vzorky (1.5 %). Najvyššia rýchlosť reakcie bola pozorovaná pri teplote $930\text{ }^\circ\text{C}$, v súlade s teplotou píku na DSC krivke (kryštalizácia anortitu). Nad teplotou $\sim 950\text{ }^\circ\text{C}$ sa menili rozmery vzorky len nepatrne. Mierna expanzia bola pozorovaná nad $1050\text{ }^\circ\text{C}$, ktorá môže prislúchať expanzii kryštálov anortitu, ako aj

kryštalizácii leucitu. Celková kontrakcia vzorky dosiahla 0,03 %, čo je výrazne nižšia hodnota, ako v prípade illitu (7 %).

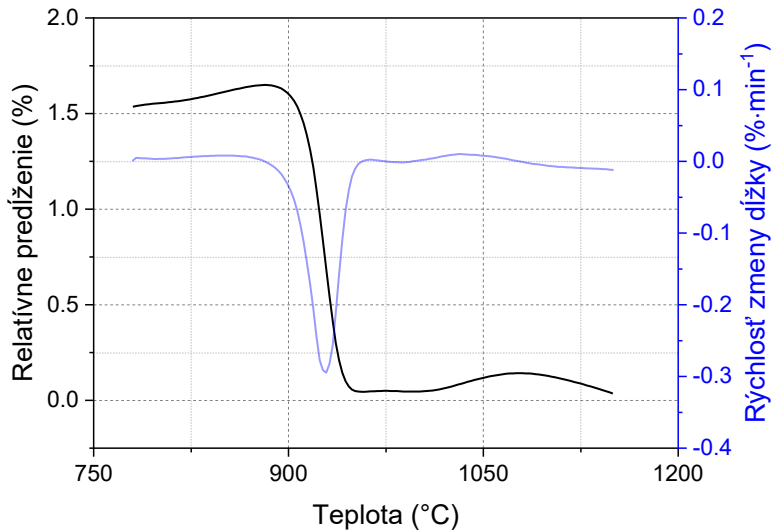
6.4.2 Kryštalizácia anortitu sledovaná pomocou striedavej elektrickej vodivosti

Rozklad CaCO_3 nemal za následok žiadne väčšie zmeny teplotnej závislosti striedavej elektrickej vodivosti (Obrázok 6.42). Elektrická vodivosť rástla v teplotnom intervale od 780 °C do 900 °C podľa Arrheniovhovho zákona, čo umožnilo výpočet aktivačnej energie elektrickej vodivosti. Aktivačná energia klesala s rastúcou frekvenciou z 1,37 eV pri 44 Hz na 0,32 eV pri 4 MHz. Počas celého skúmaného teplotného intervalu sú dominantnými nosičmi náboja



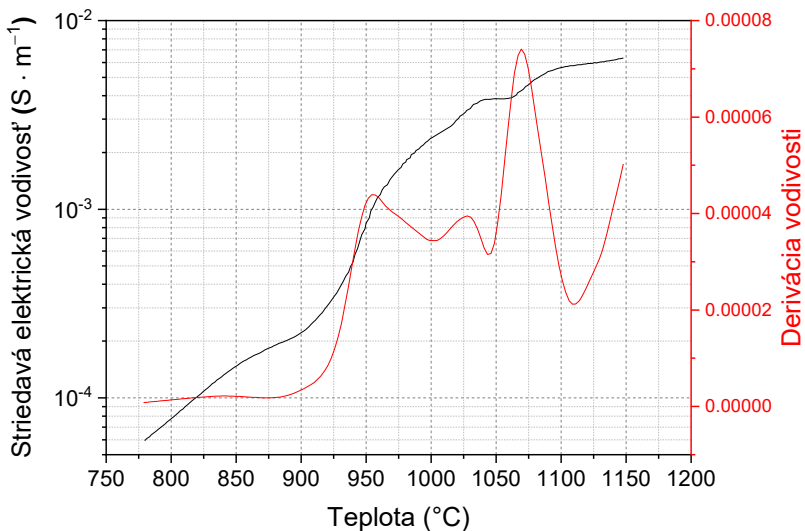
Obrázok 6.40: XRD analýza vzorky vypálenej na 1150 °C (● – Anortit, ◆ – Leucit, ▽ – gehlenit).

alkalické ióny K^+ a Na^+ , doplnené iónmi Ca^{2+} . Nad 900 °C elektrická vodivosť rastie strmo kvôli vzniku sklenej fázy, ktorá podporuje elektrickú vodivosť [66].



Obrázok 6.41: Termodilatometria vzorky pripravenej zo zmesi illitického ílu a CaCO_3 .

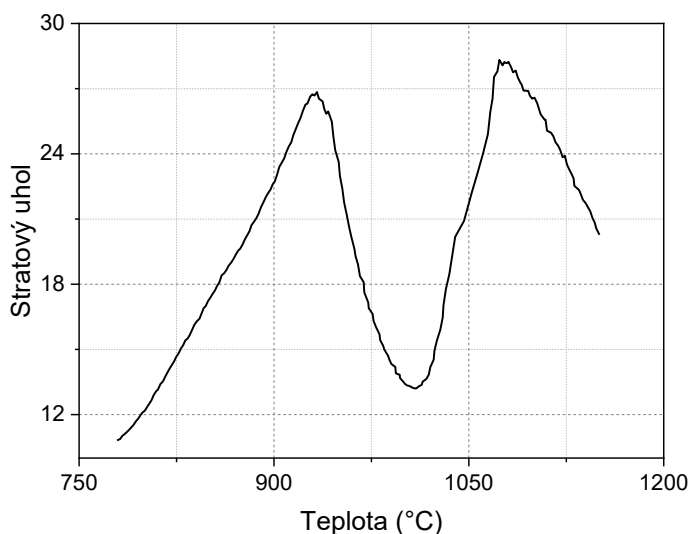
Kryštalizácia anortitu, ktorá sa odohráva v blízkosti teploty $950\text{ }^\circ\text{C}$, spomalila rast elektrickej vodivosti. Keďže ióny počas kryštalizácie musia podstúpiť určitý posun, nie sú schopné sa zapojiť do mechanizmu elektrickej vodivosti. Kryštalizačná teplota môže byť určená deriváciou krivky teplotnej závislosti elektrickej vodivosti podľa teploty. Teploty vrcholov píkov sú v dobrej zhode s teplotami píkov na DSC krivke.



Obrázok 6.42: Závislosť striedavej elektrickej vodivosti zmesi na teplote.

Teplotná závislosť stratového uhlu (Obrázok 6.43) vykazuje dve maximá. Prvé je pri teplote ~ 940 °C a druhé pri teplote 1070 °C, ktoré naznačujú, že pri týchto teplotách sú straty najväčšie. Môže to byť vysvetlené usporiadaným pohybom iónov počas kryštalizácie, ktorý obmedzuje ich voľný pohyb, a teda príspevok k elektrickej vodivosti.

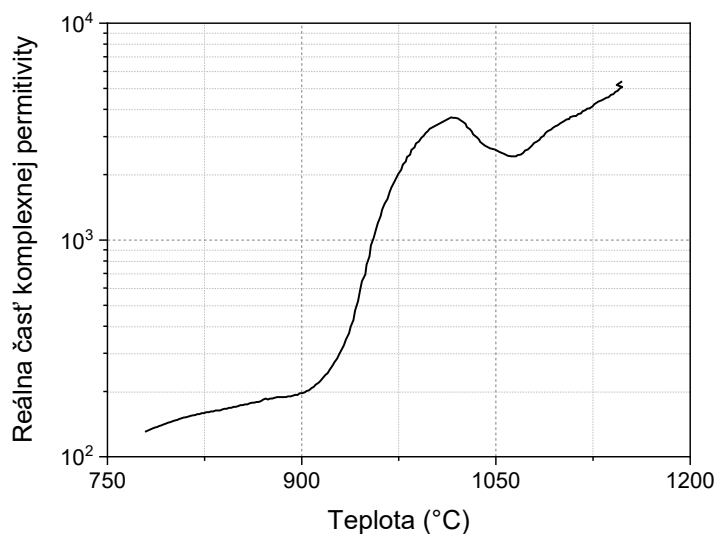
Frekvenčná závislosť striedavej elektrickej vodivosti bola analyzovaná s cieľom odhaliť dominantný mechanizmus elektrickej vodivosti. Krivky boli fitované Jonscherovou rovnicou (2.6). Parameter s klesal s rastúcou teplotou a nepresiahol hodnotu 1 (Tabuľka 6.10). Dominantným mechanizmom elektrickej vodivosti boli skoky iónov, tzv. *hopping conduction*. Ióny pri nízkych frekvenciách sú schopné vykonať presuny na dlhšie vzdialenosti. Avšak, s rastúcou frekvenciou čas potrebný na jeden preskok sa skraca a presuny na krátke vzdialenosti sa stávajú dominantným.



Obrázok 6.43: Závislosť stratového uhla zmesi na teplote.

Reálna časť komplexnej permitivity vykazuje strmý rast po vzniku sklenej fázy (~ 930 °C, Obrázok 6.44). Nosiče náboja sa môžu presúvať v sklenej fáze bez väčšieho odporu, čím sa tvoria vodivé cesty. Po kryštalizácii anortitu pri 1015 °C, ϵ' dosiahol lokálne maximum. S ďalším rastom teploty ϵ' klesal, kým nedosiahol lokálne

minimum (pri ~ 1070 °C), ktoré reprezentovalo kryštalizáciu leucitu. Po ukončení tohto procesu ϵ' rástol s teplotou lineárne.



Obrázok 6.44: Závislosť reálnej časti komplexnej permitivity zmesi na teplote.

Hodnota ϵ' klesala s rastúcou frekvenciou. Dôvodom tohoto poklesu bolo, že ióny prestali sledovať zmeny poľa.

Tabuľka 6.10: Parametre fitu frekvenčnej závislosti striedavej elektrickej vodivosti pripravenej zmesi pri rôznych teplotách.

Teplota / °C	$\sigma_1 / S \cdot m^{-1}$	s
780	$5,68 \times 10^{-5}$	0,72
900	$2,35 \times 10^{-4}$	0,63
1000	$2,63 \times 10^{-3}$	0,48

Záver

Cieľom tejto knihy bola analýza termofyzikálnych a elektrických vlastností illitického ílu ťaženého pri obci Füzérradvány. Materiál bol popísaný pomocou termických, ako aj štrukturálnych analýz. Mikroštruktúra vzoriek bola skúmaná rastrovacím elektrónovým mikroskopom (SEM). Bolo zistené, že počas ohrevu prebiehajú tri hlavné procesy. Prvým je vyparovanie fyzikálne viazanej vody (do 250 °C), nasledovaný 2 krokovou dehydroxyláciou illitu (450 – 750 °C) a spekaním viskóznym tokom pri vysokých teplotách (nad 950 °C). Najdôležitejšie výsledky súvisiace s illitickým ílom môžu byť zhrnuté nasledovne:

- Vzorka vyrobená z illitického ílu pri sušení dosiahla svoje finálne rozmery pri obsahu vlhkosti 15 hm.%. Celkové zmraštenie vzorky bolo 17%.
- Striedavá elektrická vodivosť illitu bola ustálená pri hodnotách vlhkosti nad 15 hm.% kvôli prítomnosti kapilárnej vody. S klesajúcou vlhkosťou (pod 13 hm.%) striedavá elektrická vodivosť začala klesať. Hlavnými nosičmi náboja boli ióny vzniknuté rozkladom vody (H^+ a OH^-).
- Vyparovanie fyzikálne viazanej vody prebiehalo v troch krokoch (vyparovanie kapilárnej vody, slabo viazanej a pevne viazanej adsorbovanej vody) až do 250 °C a malo za následok 1,2 % stratu hmotnosti.
- Vyparovanie fyzikálne viazanej vody viedlo k značnému poklesu elektrickej vodivosti (o 2 rády). Dominantnými nosičmi náboja sa stali alkalické ióny K^+ a Na^+ . Frekvenčná závislosť elektrickej vodivosti odhalila, že vedenie prúdu sa uskutočňuje skokmi iónov (tzv. *hopping conduction*).
- Dehydroxylácia illitu prebiehala v dvoch krokoch a zapríčinila 3,5 % pokles hmotnosti. Vzorka zväčšila svoje rozmery o 1 %.

- Počas dehydroxylácie sa stali ióny H^+ a OH^- dominantnými nosičmi náboja. Po ukončení dehydroxylácie ich však nahradili alkalické ióny K^+ a Na^+ .
- Nad teplotou $970\text{ }^\circ\text{C}$ sa začala tvorba sklenej fázy, a tiež prebiehalo spekanie viskóznym tokom. Výsledkom bola intenzívna kontrakcia vzorky. Celkové zmráštenie dosiahlo 7 %. XRD analýza vypálených vzoriek odhalila, že kremeň, spinel a mullite boli prítomné minerálne fázy.
- Vznik sklenej fázy viedol k vzniku vodivých trás, čo prispelo k rastu elektrickej vodivosti.
- Dominantným mechanizmom vedenia prúdu boli skoky iónov počas celého teplotného intervalu, ako to ukázala frekvenčná závislosť striedavej elektrickej vodivosti.
- Meranie akustickej emisie počas chladenia odhalilo, že tvorba mikrotrhlín nastáva hneď po stuhnutí sklenej fázy.

Okrem čistého illitického ílu boli skúmané aj jeho zmesi s popolčkami, ktoré pochádzali z dvoch rôznych metód spaľovania ropnej bridlice. Výsledky získané skúmaním vzoriek s prímiesou popolčeka zo spaľovania v cirkulačnom fluidnom lôžku (CFBC, 40 hm.%) a práškového spaľovania (PF, 40 hm.%) môžu byť zhrnuté nasledovne:

- V oboch druhoch popolčeka prebiehajú počas ohrevu 2 výrazné endotermické reakcie. Prvou je rozklad $Ca(OH)_2$, ktorá viedla k 2,5 % (PF) a 2,8 % (CFBC) strate hmotnosti. Druhou reakciou je rozklad $CaCO_3$, ktorý mal za následok 3,1 % (PF) a 6 % (CFBC) pokles hmotnosti. Celková strata hmotnosti dosiahla 6,7 % (PF) a 14,1 % (CFBC) a nebolo pozorované uvoľňovanie SO_x molekúl z daných popolčkov.
- DSC analýza vzoriek pripravených zo zmesi illitického ílu a popolčeka odhalila jednu exotermickú reakciu ($910\text{ }^\circ\text{C}$ pre vzorku s popolčekom PF a $925\text{ }^\circ\text{C}$ pre vzorku s

popolčekom CFBC), ktorá bola pripísaná kryštalizácii anortitu. Okrem anortitu boli prítomné vo vzorkách diopsid, leucit, gehlenite (vzorka s popolčekom CFBC) a kristobalit.

- Vznik sklenej fázy viedol k výraznej kontrakcii vzoriek. Najvyššia rýchlosť kontrakcie bola pozorovaná pri teplote 885 °C v prípade vzorky s popolčekom PF a ~905 °C pre vzorku s popolčekom CFBC. Celková expanzia vzoriek dosiahla 2,5 % (vzorka s popolčekom PF) a 1,8 % (vzorka s popolčekom CFBC).
- Teplotné závislosti striedavej elektrickej vodivosti vykazovali podobné vlastnosti v prípade oboch vzoriek. Rozklad CaCO_3 pôsobil ustálenie elektrickej vodivosti pri ~830 °C. Po dokončení reakcie dominantnými nosičmi náboja sa stali ióny Ca^{2+} , spolu s alkalickými iónmi K^+ a Na^+ . Prudký nárast vodivosti značil vznik sklenej fázy, avšak kryštalizácia minerálnych fáz spomalila nárast vodivosti.
- Elektrická vodivosť v celom teplotnom intervale je vedená skokovým mechanizmom (tzv. *hopping mechanism*).

Zmes illitického ílu s 25 hm.% kalcitu bola pripravená približne v stochiometrickom pomere anortitu. Výsledky môžu byť zhrnuté nasledovne:

- Okrem anortitu, aj tvorba leucitu bola pozorovaná v zmesi počas ohrevu. Na derivácii teplotnej závislosti striedavej elektrickej vodivosti boli identifikované dva píky, ktorých teplota korešpondovala s teplotou kryštalizácie anortitu a leucitu určenej z DSC analýzy. Tieto píky boli pozorované aj na teplotnej závislosti stratového uhla.

Táto kniha poukazuje na užitočnosť elektrických meraní v keramickom výskume. Bolo ukázané, že striedavá vodivosť nielen pridáva dodatočné informácie o prebiehajúcich reakciách, ale je využiteľná aj na sledovanie kryštalizácie minerálnych fáz. Skúmané zmesi illitického ílu s popolčkami vykazovali dobré vlastnosti, a teda môžu byť využité v keramickej praxi. Kryštalinita týchto vzoriek

bola vyššia, ako pri vzorkách z illitického ílu. Podaný opis vývoja elektrickej vodivosti illitického ílu a jeho zmesí môže byť tiež využitý na optimalizáciu procesu výpalu.

Použitá literatúra

- [1] P. Padma Kumar, S. Yashonath, Ionic conduction in the solid state, *J. Chem. Sci.* 118 (2006) 135–154. <https://doi.org/10.1007/BF02708775>.
- [2] R.N. Blumenthal, M.A. Seitz, Electrical conductivity in ceramics and glass, in: N.M. Tallan (Ed.), *Exp. Tech.*, M. Dekker, New York, 1974.
- [3] A.K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids*, Chelsea Dielectrics Press Limited, 1983.
- [4] G.G. Raju, *Dielectrics in Electric Fields*, CRC Press, 2003.
- [5] Š. Csáki, *Teplotná závislosť elektrickej vodivosti illitu a kaolinitu*, Constantine the Philosopher University in Nitra, 2014.
- [6] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, 2004.
- [7] A.J. Dekker, *Solid state physics*, Prentice-Hall, 1965.
- [8] J. Ondruška, I. Štubňa, V. Trnovcová, I. Medved', T. Kaljuvee, Polarization and depolarization currents in kaolin, *Appl. Clay Sci.* 114 (2015) 157–160. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.022>.
- [9] R.E. Grim, R.H. BRay, W.F. Bradley, The Mica in Argillaceous Sediments, *Am. Mineral.* 22 (1937) 813–829.
- [10] S. Ferrari, A.F. Gualtieri, The use of illitic clays in the production of stoneware tile ceramics, *Appl. Clay Sci.* 32 (2006) 73–81. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.10.001>.
- [11] A.F. Gualtieri, S. Ferrari, M. Leoni, G. Grathoff, R. Hugo, M. Shatnawi, G. Paglia, S. Billinge, Structural characterization of the clay mineral illite-1M, *J. Appl. Crystallogr.* 41 (2008) 402–415. <https://doi.org/10.1107/S0021889808004202>.
- [12] A.F. Gualtieri, S. Ferrari, Kinetics of illite dehydroxylation, *Phys. Chem. Miner.* 33 (2006) 490–501.

<https://doi.org/10.1007/s00269-006-0092-z>.

- [13] V.A. Drits, D.K. McCarty, The nature of structure-bonded H₂O in illite and leucophyllite from dehydration and dehydroxylation experiments, *Clays Clay Miner.* 55 (2007) 45–58. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2007.0550104>.
- [14] T. Húlan, A. Trník, I. Medved', Kinetics of thermal expansion of illite-based ceramics in the dehydroxylation region during heating, *J. Therm. Anal. Calorim.* 127 (2017) 291–298. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5873-0>.
- [15] T. Húlan, A. Trník, I. Štubňa, P. Bačík, T. Kaljuvee, L. Vozár, Thermomechanical analysis of illite from Fuzérradvány, *Mater. Sci.* 21 (2015) 429–434. <https://doi.org/10.5755/j01.ms.21.3.7152>.
- [16] T. Demuth, Y. Jeanvoine, J. Hafner, J.G. Ángyán, Polymorphism in silica studied in the local density and generalized-gradient approximations, *J. Phys. Condens. Matter.* 11 (1999) 3833–3874. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/19/306>.
- [17] L.W. McKeehan, The Crystal Structure of Quartz, *Phys. Rev.* 21 (1923) 503–508. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.21.503>.
- [18] J.. W. Anthony, R.A. Bideaux, K.W. Bladh, M.C. Nichols, *Handbook of mineralogy*, Mineral Data Publ., Chantilly, 1995. <http://www.handbookofmineralogy.org/>.
- [19] M.S. Ghiorso, I.S.E. Carmichael, L.K. Moret, Inverted high-temperature quartz, *Contrib. to Mineral. Petrol.* 68 (1979) 307–323. <https://doi.org/10.1007/BF00371553>.
- [20] H.H. Murray, Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview, *Appl. Clay Sci.* 17 (2000) 207–221. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(00\)00016-8](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(00)00016-8).
- [21] Z. Zhang, L. Zhang, A. Li, Development of a sintering process

- for recycling oil shale fly ash and municipal solid waste incineration bottom ash into glass ceramic composite, *Waste Manag.* 38 (2015) 185–193. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.12.028>.
- [22] R. Mõtlep, T. Sild, E. Puura, K. Kirsimäe, Composition, diagenetic transformation and alkalinity potential of oil shale ash sediments, *J. Hazard. Mater.* 184 (2010) 567–573. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.073>.
- [23] K.N. Islam, M.Z.B.A. Bakar, M.M. Noordin, M.Z. Bin Hussein, N.S.B.A. Rahman, M.E. Ali, Characterisation of calcium carbonate and its polymorphs from cockle shells (*Anadara granosa*), *Powder Technol.* 213 (2011) 188–191. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2011.07.031>.
- [24] R. Podoba, I. Štubňa, V. Trnovcová, A. Trník, Temperature dependence of DC electrical conductivity of kaolin, *J. Therm. Anal. Calorim.* 118 (2014) 597–601. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3533-1>.
- [25] V. Trnovcová, R. Podoba, I. Štubňa, DC conductivity of kaolin-based ceramics in the temperature range 20–600 °C., *Építőanyag.* 2012 (2012) 46–49.
- [26] J. Ondruška, V. Trnovcová, I. Štubňa, R. Podoba, DC Conductivity of Ceramics with Calcite Waste in the Temperature Range 20 – 1050°C, *Ceram. – Silikáty.* 59 (2015) 176–180.
- [27] I. Štubňa, T. Kozík, Electric conductivity of kaolin in the temperature range 150--560 °C, *J. Therm. Anal.* 46 (1996) 607–610. <https://doi.org/10.1007/BF02135040>.
- [28] G.C. Maiti, F. Freund, Dehydration-related proton conductivity in kaolinite., *Clay Miner.* 16 (1981) 395–413. <https://doi.org/10.1180/claymin.1981.016.4.08>.
- [29] V. Trnovcová, I. Furár, F. Hanic, Influence of technological texture on electrical properties of industrial ceramics, *J. Phys.*

- Chem. Solids. 68 (2007) 1135–1139.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.03.004>.
- [30] J. Ondruška, I. Štubňa, V. Trnovcová, L. Vozár, P. Bačík, Polarization currents in illite at various temperatures, *Appl. Clay Sci.* 135 (2017) 414–417.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.10.024>.
- [31] M. Kubliha, V. Trnovcová, J. Ondruška, I. Štubňa, O. Bošák, T. Kaljuvee, Comparison of dehydration in kaolin and illite using DC conductivity measurements, *Appl. Clay Sci.* 149 (2017) 8–12. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.08.012>.
- [32] A. Kriaa, M. Hajji, F. Jamoussi, a. H. Hamzaoui, Electrical conductivity of 1 : 1 and 2 : 1 clay minerals, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 50 (2014) 84–94.
<https://doi.org/10.3103/S1068375514010104>.
- [33] W. Lerdprom, C. Li, D.D. Jayaseelan, S.J. Skinner, W.E. Lee, Temperature dependence of electrical conductivity of a green porcelain mixture, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 343–349.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.08.019>.
- [34] T. Hatakeyama, L. Zhenhai, *Handbook of Thermal Analysis*, Wiley, 1998.
- [35] P. Gabbott, *Principles and Applications of Thermal Analysis*, Wiley, 2008.
- [36] M.E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis Techniques and Applications*, Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, 2004.
- [37] G. Crolly, *Fritsch Analysette 22 Laser particle Sizer*, Fritsch. (2009).
- [38] P. Dobroň, *Štúdium mechanických a fyzikálnych vlastností nových, konštrukčných materiálov na báze horčíka metódou akustickej emisie*, Charles University, 2007.
- [39] I. Štubňa, V. Trnovcová, L. Vozár, S. Csáki, Uncertainty of

- the measurement of DC conductivity of ceramics at elevated temperatures, *J. Electr. Eng.* 66 (2015). <https://doi.org/10.1515/jee-2015-0005>.
- [40] T. Saarenketo, Electrical properties of water in clay and silty soils, *J. Appl. Geophys.* 40 (1998) 73–88. [https://doi.org/10.1016/S0926-9851\(98\)00017-2](https://doi.org/10.1016/S0926-9851(98)00017-2).
- [41] Š. Csáki, I. Štubňa, V. Trnovcová, J. Ondruška, L. Vozár, P. Dobroň, Evolution of AC conductivity of wet illitic clay during drying, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 175 (2017) 012041. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/175/1/012041>.
- [42] V.I. Osipov, Nanofilms of adsorbed water in clay: Mechanism of formation and properties, *Water Resour.* 39 (2012) 709–721. <https://doi.org/10.1134/S009780781207010X>.
- [43] D.G. Levitt, M.H. Young, Soils: Hygroscopic Water Content, in: *Encycl. Water Sci. Second Ed.*, CRC Press, 2007: pp. 1136–1139. <https://doi.org/doi:10.1081/E-EWS2-120010269>.
- [44] J. Schomburg, H. Zwahr, Thermal differential diagnosis of mica mineral group, *J. Therm. Anal.* 48 (1997) 135–139.
- [45] V.A. Drits, D.K. McCarty, A. Derkowski, Mixed-layered structure formation during trans-vacant Al-rich illite partial dehydroxylation, *Am. Mineral.* 97 (2012) 1922–1938. <https://doi.org/10.2138/am.2012.4178>.
- [46] A. Aras, The change of phase composition in kaolinite- and illite-rich clay-based ceramic bodies, *Appl. Clay Sci.* 24 (2004) 257–269. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2003.08.012>.
- [47] G. Wang, H. Wang, N. Zhang, In situ high temperature X-ray diffraction study of illite, *Appl. Clay Sci.* 146 (2017) 254–263. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.06.006>.
- [48] M.E. Gaied, W. Gallala, E. Essefi, M. Montacer, Microstructural and Mechanical Properties in Traditional Ceramics as a Function of Quartzofeldspathic Sand Incorporation, *Trans. Indian Ceram. Soc. Trans. Ind. Ceram.*

- Soc. 704 (2011) 207–214.
<https://doi.org/10.1080/0371750X.2011.10600170>.
- [49] D. Wattanasiriwech, K. Srijan, S. Wattanasiriwech, Vitrification of illitic clay from Malaysia, *Appl. Clay Sci.* 43 (2009) 57–62. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.07.018>.
- [50] M. Knapek, T. Húlan, P. Minárik, P. Dobroň, I. Stubňa, J. Stráská, F. Chmelík, Study of microcracking in illite-based ceramics during firing, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 221–226. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.09.004>.
- [51] Š. Csáki, I. Štubňa, P. Dobroň, P. Minárik, M. Záleská, T. Václavů, L. Vozár, Influence of mechanical treatment on thermophysical processes in illitic clay during firing, *Appl. Clay Sci.* 141 (2017) 240–247. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.02.031>.
- [52] Y. Gong, Q. Cao, Z. Sun, The effects of soil bulk density, clay content and temperature on soil water content measurement using time-domain reflectometry, *Hydrol. Process.* 17 (2003) 3601–3614. <https://doi.org/10.1002/hyp.1358>.
- [53] K. Auerswald, S. Simon, H. Stanjek, Influence of Soil Properties on Electrical Conductivity Under Humid Water Regimes, *Soil Sci.* 166 (2001) 382–390.
- [54] H. Kaden, F. Königer, M. Strømme, G.A. Niklasson, K. Emmerich, Low-frequency dielectric properties of three bentonites at different adsorbed water states, *J. Colloid Interface Sci.* 411 (2013) 16–26. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.08.025>.
- [55] D. Wildenschild, J.J. Roberts, E.D. Carlberg, L. Livermore, Electrical Properties of Sand-Clay Mixtures: The Effect of Microstructure, in: *Int. Expo. 69th Annu. Meet.*, Houston, TX, 1999.
- [56] A. Tabbagh, P. Cosenza, Effect of microstructure on the electrical conductivity of clay-rich systems, *Phys. Chem.*

- Earth, Parts A/B/C. 32 (2007) 154–160.
<https://doi.org/10.1016/j.pce.2006.02.045>.
- [57] A. Revil, P.W.J. Glover, Nature of surface electrical conductivity in natural sands, sandstones, and clays, *Geophys. Res. Lett.* 25 (1998) 691–694.
<https://doi.org/10.1029/98GL00296>.
- [58] R. Podoba, J. Podolinčiová, Needle electrodes for the measurement of DC and AC conductivity of ceramics, in: *Didmattech XXIV 2011 Probl. Teach. Educ.*, Instytut techniky TU, Kraków, 2011: pp. 31–34.
- [59] A. Kaya, Electrical spectroscopy of Kaolin and bentonite slurries, *Turkish J. Eng. Environ. Sci.* 25 (2001) 345–354.
- [60] K. Dutta, S.K. De, Optical and electrical characterization of polyaniline-silicon dioxide nanocomposite, *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.* 361 (2007) 141–145.
<https://doi.org/10.1016/j.physleta.2006.09.025>.
- [61] E. Entürk, N. Akçakale, M. Okutan, Conductivity mechanism of mica powders inlaid elastomer based materials, *J. Alloys Compd.* 686 (2016) 43–47.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.291>.
- [62] D.L. Sidebottom, P.F. Green, R.K. Brow, Two contributions to the ac conductivity of alkali oxide glasses, *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 5068–5071.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.5068>.
- [63] V. Kumar, T. A.S. Chary, S. Bhardwaj, A.M. Awasthi, S.N. Reddy, Dielectric Relaxation, Ionic Conduction and Complex Impedance Studies on NaNO₃ Fast Ion Conductor, *Int. J. Mater. Sci. Appl.* 2 (2013) 173–178.
<https://doi.org/10.11648/j.ijmsa.20130206.12>.
- [64] D.L. Sidebottom, P.F. Green, R.K. Brow, Anomalous-diffusion model of ionic transport in oxide glasses, *Phys. Rev. B.* 51 (1995) 2770–2776.

- <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.2770>.
- [65] P.D. Kaviratna, T.J. Pinnavaia, P.A. Schroeder, Dielectric properties of smectite clays, *J. Phys. Chem. Solids*. 57 (1996) 1897–1906. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(96\)00076-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(96)00076-5).
- [66] X. Wang, P. Xiao, Characterisation of clay sintering process using impedance spectroscopy, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 471–478. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00335-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00335-1).
- [67] M.A. Vasilyeva, Y.A. Gusev, V.G. Shtyrlin, A. Greenbaum (Gutina), A. Puzenko, P. Ben Ishai, Y. Feldman, Dielectric Relaxation of Water in Clay Minerals, *Clays Clay Miner.* 62 (2014) 62–73. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2014.0620106>.
- [68] R.K. Chakrabarty, K.K. Bardhan, A. Basu, Measurement of AC conductance, and minima in loss tangent, of random conductor-insulator mixtures, *J. Phys. Condens. Matter*. 5 (1993) 2377–2388. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/5/15/009>.
- [69] T. Kaljuvee, I. Štubňa, P. Somelar, V. Mikli, R. Kuusik, Thermal behavior of some Estonian clays and their mixtures with oil shale ash additives, *J. Therm. Anal. Calorim.* 118 (2014) 891–899. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-3797-0>.
- [70] M. Liira, K. Kirsimäe, R. Kuusik, R. Mõtlep, Transformation of calcareous oil-shale circulating fluidized-bed combustion boiler ashes under wet conditions, *Fuel*. 88 (2009) 712–718. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.08.012>.
- [71] T. Húlan, A. Trník, T. Kaljuvee, M. Uibu, I. Štubňa, U. Kallavus, R. Traksmäa, The study of firing of a ceramic body made from illite and fluidized bed combustion fly ash, *J. Therm. Anal. Calorim.* 127 (2017) 79–89. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5477-8>.
- [72] M. Liira, K. Kirsimäe, R. Kuusik, R. Mõtlep, Transformation of calcareous oil-shale circulating fluidized-bed combustion boiler ashes under wet conditions, *Fuel*. 88 (2009) 712–718.

- <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.08.012>.
- [73] A. V. Gorokhovskii, V.A. Gorokhovskii, D. V Mescheryakov, A.A. Kopchekchi, Glass Ceramics based on Oil Shale Ash, *Glas. Ceram.* 59 (2002) 191–193. <https://doi.org/10.1023/A:1020436214780>.
- [74] S.H. Aljbour, Production of Ceramics from Waste Glass and Jordanian Oil Shale Ash, *Oil Shale.* 33 (2016) 260. <https://doi.org/10.3176/oil.2016.3.05>.
- [75] T. Kaljuvee, M. Keelmann, A. Trikkel, R. Kuusik, Thermooxidative decomposition of oil shales, *J. Therm. Anal. Calorim.* 105 (2011) 395–403. <https://doi.org/10.1007/s10973-010-1033-0>.
- [76] J. Wu, Z. Li, Y. Huang, F. Li, Crystallization behavior and properties of K₂O–CaO–Al₂O₃–SiO₂ glass-ceramics, *Ceram. Int.* 39 (2013) 7743–7750. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2013.03.031>.
- [77] I. Galan, F.P. Glasser, C. Andrade, Calcium carbonate decomposition, *J. Therm. Anal. Calorim.* 111 (2013) 1197–1202. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2290-x>.

Summary

Ceramic materials have been around for more than a thousand years and they have a paramount importance in every human beings daily life. As time is going forward the requirements for the product final properties are rising. Thus, the knowledge of the raw materials properties is of high importance.

Illitic clays are widely used in the ceramic industry as one of the base materials for product preparation. Illite supports the formation of a liquid phase, which in turn favors the densification during sintering. Moreover, samples prepared for clay are good candidates for residual waste material reuse, e.g. oil shale ash. Knowledge of the electrical conductivity of the samples can provide valuable information about the main charge carriers and help to designate the heating regime as well as to adapt modern sintering methods to traditional ceramic materials.

The studied illitic clay exhibits three main physical reactions during firing – evaporation of the physically bound water, dehydroxylation, and sintering. During the first two processes, the main charge carriers were H^+ and OH^- . After the source of these ions was depleted (physically and/or structurally bound water), the main charge carriers became the alkali ions K^+ , Na^+ , and in the case of the samples with oil shale ash addition also the Ca^{2+} ions. Analysis of the frequency dependence of the AC conductivity revealed, that the dominant conduction mechanism is the ion hopping. This conduction mechanism was proven to be the dominant in all samples.

Ions during crystallization must undergo defined movements, thus their contribution to the AC conductivity is limited. The derivative of the temperature dependence of the AC conductivity of a mixture of illitic clay with calcite exhibits two maxima, the temperature of whose is in good agreement with the crystallization peak temperatures on the DSC curve. Moreover, the same features were observed in the case of the temperature dependence of the loss tangent as well.

Analysis of the temperature and frequency dependence of the AC conductivity not only provides valuable information about the dominant conduction mechanism, but also gives insight into the crystallization process through ion movement.

Názov: Tepelné a elektrické vlastnosti
ilitického ílu v závislosti od teploty
a zloženia

Autor: Štefan Csáki

Vydavateľ: Univerzita Konštantína Filozofa v Nitre

Edícia: Prírodovedec č. 829

Formát: B5

Rok vydania: 2023

Miesto vydania: Nitra

Počet strán: 116

Počet kusov: 100

ISBN 978-80-558-2101-6

$$\sigma(T) = \frac{h(T)}{R_p(T)A(T)}$$

