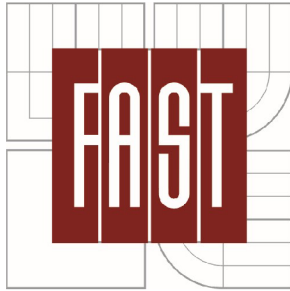


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ
ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A
DÍLCŮ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING
INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND
COMPONENTS

SLEDOVÁNÍ FÁZOVÝCH TRANSFORMACÍ PŘI VÝPALU STAVEBNÍCH POJIV POMOCÍ HT-RXD

MONITORING OF PHASE TRANSFORMATIONS DURING BURNING OF BUILDING
BINDERS USING THE HT-XRD ANALYSIS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

VERONIKA SOUKUPOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

ING. DOMINIK GAZDIČ, PH.D.

BRNO 2016



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	B3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Bakalářský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607R020 Stavebně materiálové inženýrství
Pracoviště	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student	Veronika Soukupová
Název	Sledování fázových transformací při výpalu stavebních pojmiv pomocí HT-XRD analýzy
Vedoucí bakalářské práce	Ing. Dominik Gazdič, Ph.D.
Datum zadání bakalářské práce	30. 11. 2015
Datum odevzdání bakalářské práce	27. 5. 2016
V Brně dne 30. 11. 2015	

.....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Vedoucí ústavu Děkan Fakulty stavební VUT

Podklady a literatura

Online databáze Science Direct, Web of Science, Scopus, Elsevier.

DUDA, W. H. Cement-data-book. 3., Neubearbeitete und Erweiterte Aufl. Wiesbaden: Bauverlag, 1985, 635 s. ISBN 37-625-2137-9.

LACH, V., DAŇKOVÁ, M., Mikrostruktura stavebních látek, 2. vydání, VUT Brno, ISBN 80-214-0309-8.

TAYLOR, H.F.W. Cement Chemistry. 2nd edition, published, London: Thomas Telford Publishing, 1997, 459 p., ISBN 0-7277-2592-0.

GAZDIČ, D., HÁJKOVÁ, I., MAGRLA, R. Monitoring of Calcium Sulphate Phase Transformations Using Hightemperature X-ray Diffraction, Advanced Materials Research Vols. 864-867 (2014) pp 621-624.

Zásady pro vypracování

Cílem práce je ověření vhodnosti použití vysokoteplotní RTG difrakční (HT-XRD) analýzy při výpalu tradičních stavebních pojiv.

V rámci práce proveďte:

- studium podkladů teorie výpalu maltovin vzdušných a hydraulických,
- popis principu rentgenové difrakční analýzy,
- popis konstrukce vysokoteplotní komory, způsoby nastavení a vyhodnocování,
- výběr vhodných a dostupných surovin pro účely experimentu z kategorie maltovin vzdušných a hydraulických,
- provedení experimentu ve vysokoteplotní komoře za předem zvolených podmínek pod vedením vedoucího práce,
- detailní vyhodnocení získaných dat, popis pozorovaných fázových transformací,
- porovnání dosažených výsledků s teoretickými podklady.

Rozsah práce cca 40 stran formátu A4 včetně příloh.

Struktura bakalářské/diplomové práce

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část VŠKP zpracovaná podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchování vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchování vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (povinná součást VŠKP).
2. Přílohy textové části VŠKP zpracované podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchování vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchování vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (nepovinná součást VŠKP v případě, že přílohy nejsou součástí textové části VŠKP, ale textovou část doplňují).

.....
Ing. Dominik Gazdič, Ph.D.
Vedoucí bakalářské práce

ABSTRAKT

Předkládaná bakalářská práce se zabývá sledováním fázových transformací při výpalu stavebních pojiv pomocí HT – XRD difrakční analýzy. V rámci práce bylo provedeno měření a vyhodnocení a následné ověření výsledků s teoretickými podklady. Byla zhodnocena vhodnost použití vysokoteplotní difrakční analýzy pro sledování fázových transformací stavebních pojiv.

KLÍČOVÁ SLOVA

Sádrovec, bassanit, anhydrit, vápenec, vápno, HT – XRD analýza

ABSTRACT

Presented bachelor thesis deals with the study of phase transformations during burning of construction binders using HT - XRD diffraction analysis. As a part of the work a measurement, evaluation and subsequent verification of results with theoretical background has been carried out. The suitability of high temperature diffraction analysis for the monitoring of phase transformations in construction binders has been evaluated.

KEYWORDS

Gypsum, bassanit, anhydrite, limestone, lime, HT – XRD analysis

Veronika Soukupová *Sledování fázových transformací při výpalu stavebních pojiv pomocí HT-XRD analýzy*. Brno, 2016. 51 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Dominik Gazdič, Ph.D.

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje.

V Brně dne

.....

Veronika Soukupová

PROHLÁŠENÍ O SHODĚ LISTINNÉ A ELEKTRONICKÉ FORMY VŠKP

Prohlašuji, že elektronická forma odevzdané typ práce je shodná s odevzdanou listinnou formou.

V Brně dne 26. 5. 2016

Veronika Soukupová

Poděkování:

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Dominiku Gazdičovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování bakalářské práce. Mé poděkování patří též Ing. Karlu Dvořákovi, Ph.D. za spolupráci při získávání údajů pro výzkumnou část práce.

OBSAH:

ÚVOD	9
TEORETICKÁ ČÁST	10
1 Teorie hydraulických a vzdušných maltovin	10
1.1 Vzdušná pojiva.....	10
1.1.1 Sádra a sádrová pojiva – síranová pojiva.....	11
1.1.2 Vápno.....	18
1.2 Hydraulická pojiva.....	21
1.2.1 Hydraulické vápno.....	21
1.2.2 Cement.....	22
2 Teorie výpalu	24
2.1 Sádrovec.....	24
2.2 Vápenec - kalcinace.....	25
2.3 Cement.....	26
3 RTG difrakční analýza	27
3.1 Princip:.....	27
3.2 Zařízení.....	29
3.2.1 Typy RTG zařízení a databáze.....	29
3.2.2 Databáze ICSD - The Inorganic Crystal Structure.....	30
3.2.3 Databáze PDF (vytváří ICDD - Mezinárodní centrum difrakčních dat).....	31
4 Vysokoteplotní komora HTK 2000	31
4.1 Popis přístroje.....	31
4.2 Princip fungování.....	33
PRAKTICKÁ ČÁST	35
5 Cíl	35
6 Metodika práce	35
7 Postup práce	37
8 Použité přístroje	38
9 Použité suroviny	38
10 Vyhodnocení	38
11 Diskuze	44
ZÁVĚR	46
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	47

ÚVOD

Vápno je jedno z nejstarších stavebních materiálů používaných od dob starověku až do současnosti. Surovina pro výrobu – vápenec – se těží, upravuje a vypaluje. Takto vzniká pálené vápno, které slouží například v technologii pórobetonu, k výrobě vápnokřemičitých cihel nebo k výrobě vápenných malt a omítek. U vápence při dodání potřebného tepla probíhá reakce zvaná kalcinace a vzniká vápno a oxid uhličitý.

Síranové pojivo – sádra – patří k nejdéle používaným pojivům, které byly používány od raného středověku. Díky snadnému zpracování ji lze přizpůsobit různým stavebním nebo technickým účelům. Surovinu – sádrovec – lze získat těžbou jako přírodní sádrovec nebo jako sekundární produkt v chemickém, potravinářském průmyslu nebo při spalování černého a hnědého uhlí, při kterém se uvolňuje velké množství emisí oxidu siřičitého (chemosádrovec, energosádrovec). U sádrovce dodáním tepla dochází k přeměně postupně na hemihydrát a anhydrit.

Tyto fázové transformace mohou být sledovány pomocí HT – XRD difrakční analýzy. Slouží k tomu vysokoteplotní komora, která je osazena na aparatuře s rentgenovým difraktometrem. Cílem této bakalářské práce je prokázat vhodnost použití této analýzy pro výpal stavebních pojiv.

TEORETICKÁ ČÁST

1 Teorie hydraulických a vzdušných maltovin

Pojiva jsou organické nebo anorganické látky, které po smíchání s plnivou vytvářejí směsi, které mají tvárnost a po zatvrdnutí dostatečnou pevnost a jiné požadované vlastnosti. Tato pojiva mají schopnost spojit zrna nebo kusy látek v soudržnou formu, která je kompaktní. Nabývání pevností se rozděluje na dvě fáze – tuhnutí a tvrdnutí. V první fázi ztrácí tekutá nebo kašovitá hmota tvárnost a postupně získává charakter pevné látky, v druhé fázi už pevná látka získává větší pevnosti a další požadované vlastnosti. Ve stavebnictví jsou více využívaná pojiva na anorganické bázi, které dále dělíme na mechanická a chemická. U mechanických pojiv ve fázích tuhnutí a tvrdnutí nedochází ke změně chemické podstaty (například hlíny a jíly). Naopak u chemických pojiv se během těchto procesů odehrávají chemické reakce a vznikají nové minerální fáze. Chemická pojiva dále rozdělujeme na pojiva vzdušná, hydraulická, pucolány a latentně hydraulická.

Maltovinami nazýváme anorganické stavební pojivo připravené z vhodných surovin pálených na vysokou teplotu, které po rozemletí či vyhašení poskytuje s vodou a plnivem zpracovatelnou směs, která tuhne a tvrdne za vzniku nových chemických sloučenin na stavivo dostatečné pevnosti. [2] [8]

1.1 Vzdušná pojiva

Vzdušná pojiva jsou pojiva, která po rozmíchání s vodou tuhnou a tvrdnou pouze na vzduchu. Ve ztvrdlém stavu nejsou odolná proti působení vody. [1] [2]

1.1.1 Sádra a sádrová pojiva – síranová pojiva

Síranové pojivo – sádra – patří k nejdéle používaným pojivům, které byly známy již v Egyptě, kde byly používány od raného středověku, nebo v Asýrii. Díky jejímu snadnému zpracování ji lze přizpůsobit různým stavebním nebo technickým účelům. Základní složkou síranových pojiv je hemihydrát síranu vápenatého a anhydrit. Mají omezenou stálost v prostředí, kde je relativní vlhkost vzduchu větší než 75 %. Malta, která se z tohoto pojiva vytvoří, není alkalická, nechrání tedy ocel před korozi, k vyztužování jsou tedy vhodnější skleněná vlákna. Malty nejsou náchylné ke vzniku trhlin od smršťování, naopak umožňují vyplňování dutin a spár. [1] [8]

Jedním z důvodů, proč se sádra používá je, že dokáže pohlcovat vlhkost (hygroskopická vlastnost), používá se tedy často v obytných prostorách do omítek k regulaci vlhkosti. Dalšími pozitivními vlastnostmi sádry jsou její malá objemová změna v průběhu tvrdnutí a nízká je také tepelná vodivost.

Naopak negativními vlastnostmi sádry jsou zejména její citlivost na vlhkost a pokles pevnosti ve vlhkém prostředí. Dále kvůli velké pórovitosti může být v sádrových materiálech poměrně vysoká koroze výztuže. Na rozdíl od vápna nebo cementu sádrová pojiva nevytvářejí alkalické prostředí, ve kterém by ocel byla pasivována. Kvůli malé objemové hmotnosti a vysoké pórovitosti má sádra malou zvukovou pohltivost. [8]

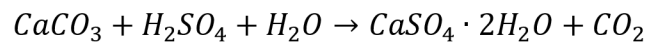
Názvosloví a rozdělení:

- Suroviny:
 - Sádrovec
 - Přírodní
 - Průmyslový
 - Energosádrovec
 - Chemosádrovec

- Produkty:
 - Hemihydrát – rychle tuhnoucí sádra
 - Alfa
 - Beta
 - Anhydrit
 - I – pomalu tuhnoucí sádra
 - II
 - III

1.1.1.1 Přírodní sádrovec

Surovina s chemickým vzorem $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vzniká primárně odpařováním slaných vod a sekundárně rozpadem pyritu. Vznik přírodního sádrovce doprovází i vznik přírodního anhydritu CaSO_4 II.



Zdroje přírodního sádrovce jsou u nás například v Kobeřicích nebo v Kateřinkách u Opavy. V zahraničí se těží nám nejbližší v Polsku a to u měst Bochnia a Swoszvice. Ve světě se těží například v Severní Americe a v Anglii, odrůda sádrovce – alabastr – se těží v Itálii. [4] [7]



Obr. 1.: Sádrovec, Michigan, USA [7]



Obr. 2: Dvojčatý srůst čirých krystalů sádrovce - tzv. vlastovčí ocas, Swoszowice, Polsko [8]

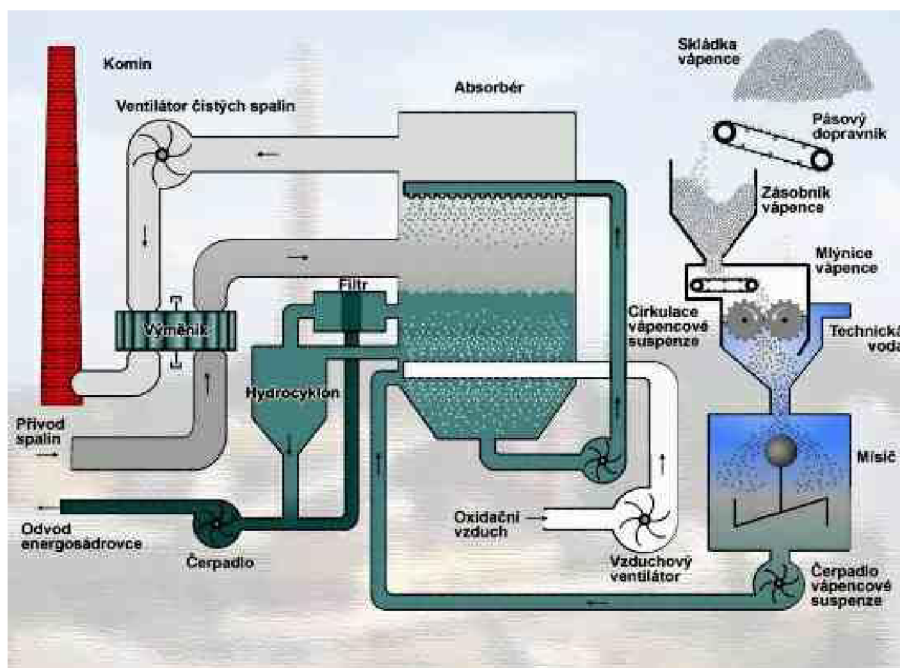
1.1.1.2 Energosádrovec

Jedná se o průmyslový sádrovec, který vzniká při spalování černého a hnědého uhlí, při kterém se uvolňuje velké množství emisí oxidu siřičitého. Aby se tyto emise snížily, vyvinuly se metody k odsiřování spalin – suchá a mokrá desulfatace kouřových plynů. Při tomto procesu se používá vápenec nebo pálené vápno. Reakce plynného SO_2 , který vzniká spalováním síry obsažené v uhlí, a sorbentu (CaCO_3 nebo CaO), vzniká

CaSO₄. Odsiřují-li se spaliny v ohništi, přidává se sorbent k palivu a odsíření se děje ve spalovacím prostoru.

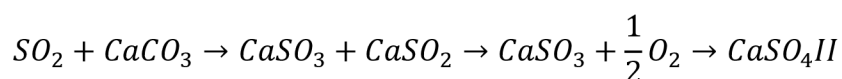
Používají se 3 způsoby desulfatačního procesu. Pokud jsou spaliny odsiřovány mimo spalovací motor, bývá zpravidla aplikován polosuchý nebo mokrý způsob – takzvaná mokrá vápencová vypírka. Při polosuchém procesu se do proudu suchých spalin rozstříkuje vápenec v suspenzi s vodou. Voda se v procesu vypařuje a produkt je jímán v tuhé podobě. Takto zachycené sírany jsou obsaženy v největší míře ve formě hemihydrátu siřičitanu vápenatého CaSO₃·½H₂O. V důsledku toho, že se vápence aplikuje přebytek, tak výsledný produkt obsahuje i volné vápno.

Mokrá desulfatace – natěžený vápenec o vysoké čistotě 98 % se podrtí na kladivo - odrazovém drtiči, dále pak pomele v kulovém mlýně na maximální velikost zrna 0,09 mm. Následně se smíchá s 25 % vody, následkem čehož vznikne suspenze, která se vstříkuje do horní části absorberu, kde dochází k chemické reakci s oxidy síry. Protiproudě působí kouřové plyny o teplotě 180 °C. Suspenze poté vstupuje do reprodukčního výměníku, dojde ke vzniku CaSO₃·H₂O, který se okyslíčí postupem výměníku níž na CaSO₄·H₂O. U dna výměníku se nachází indikátor složení a sleduje se pH. Je-li obsaženo vápno, odvede se směs zpět, dokud není produktem sádrovec. V případě, že je vyroben sádrovec, je odtahován ve formě kalu do kalolisu, z něž vychází jako sypká směs s vlhkostí 10 %, která se již nelepí na dopravní pásy.



Obr. 3.: Výroba energosádrovce [10]

Při fluidním spalování se používá suchá desulfatace. Spalování práškového tuhého paliva (černého nebo hnědého uhlí) se provádí ve fluidních kotlích z teploty okolo 900 °C, po přidání vápence dochází k chemické reakci:



Vzniklý anhydrit zůstává v popelu, obsahuje hlinito - křemičitou amorfni fázi a rezidua vápna (volné vápno měkce pálené, anhydrit II, křemen, živce), které se chovají jako pucolány, což vede ke vzniku ettringitu do sedmi dnů hydratace, který málo expanduje. [4] [9] [10] [19]

Energosádrovec je možno využít jako surovinou pro výrobu sádrokartonových desek. Hlavními producenty v České republice jsou Elektrárna Mělník, kde se používá energosádrovec přímo na výrobu sádrokartonových desek ve firmě Rigips, kde dopravníkovým pásem z elektrárny posílají energosádrovec. Kvalitu energosádrovce si firma nepřetržitě kontroluje, protože surovina musí splňovat velmi přísné limity pro čistotu, vlhkost a další fyzikálně-chemické vlastnosti. V Elektrárně Tisová se používá

společně s popílkem pro zemní konstrukce a podkladové vrstvy staveb pozemních komunikací. V Elektrárně Počerady se z energosádrovce produkuje briketovaný sádrovec, který se prodává do cementáren pro výrobu cementu, a sypaný sádrovec, který je možné použít také pro výrobu cementu (regulátor tuhnutí) a navíc se zkouší jeho využití při výrobě průmyslových hnojiv. Dalším produktem je sádra, ze které se vyrábějí ve společném podniku s firmou KNAUF sádrokartonové desky. Další elektrárny, kde se získává energosádrovec, jsou například Prunéřov, Chvaletice, Dětmarovice atd. [11] [20]

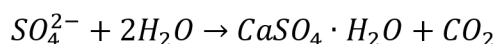
1.1.1.3 Chemosádrovec

Chemosádrovec je sekundární produkt vznikající jako odpad nejčastěji v chemickém, potravinářském a sklářském průmyslu (fosfosádrovec, citrosádrovec, sádrovec z leštění skla aj.). Většinou se jedná o suroviny chemicky velmi čisté, s obsahem sádrovce a anhydritu nad 90 %.

Používá se pro výrobu cementu (jako regulátor tuhnutí nebo přísádek do směsi na vázání většího množství alkálií), k výrobě sádrokartonových desek, sádrovláknitých desek (celulósová vlákna), k výrobě omítkových směsí, k výrobě pórabetonu, smíchání s popílkem - stabilizát k rekultivačním účelům. [21]

1.1.1.3.1 Odpadní vody

Vzniká v provozech s vyskytujícími se odpadními vodami. Tyto odpadní vody obsahují SO_4^{2-} a musí se desulfatovat vápencem ve vodním prostředí.



1.1.1.3.2 Kyselina citrónová

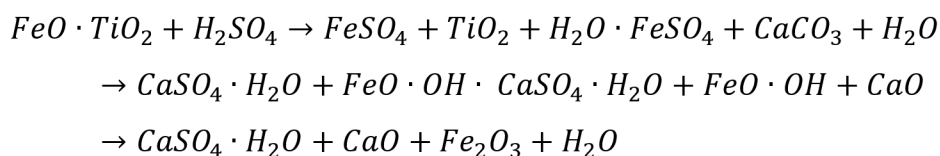
Dále vzniká v provozech výroby kyseliny citronové, kde jsou opět síranové vody, ze kterých se vyrábí sádrovec vhodný na výrobu sádrových tvarovek. Dnes už se tento způsob nepoužívá.

1.1.1.3.3 Fosfátová pojiva

V neposlední řadě pak v průmyslové výrobě fosfátu, kdy je možná výroba fosfosádrovce, který je však nevhodný, jelikož fosfát vápenný způsobuje zpomalení tuhnutí cementu. Vyráběla se ve Fosfě Poštorná.

1.1.1.3.4 Titanová běloba

Další příklad průmyslu, ze kterého lze vyrobit chemosádrovec je výroba titanové běloby podle rovnice:



Vody, které při této výrobě obsahují kyselinu sírovou, pocházejí z výroby titanové běloby TiO_2 . Surovinou pro tuto výrobu je nerost ilmenit. Chemicky jde o směs oxidů, především titanu a železa. Nátoky odpadní vody jsou rozděleny do tří kategorií podle obsahu kyseliny sírové – slabě kyselé vody, silně kyselé vody a vyčleněné vody (s nejvyšším obsahem kyseliny). Vyčleněné vody navíc oproti ostatním obsahují TiO_2 z výroby a to způsobuje atraktivní bílou barvu vzniklého sádrovce. Vyčleněné a silně kyselé vody jsou neutralizovány vápencovou suspenzí a posléze jsou zbylé sírany neutralizovány vápennou suspenzí. Slabě kyselé vody jsou neutralizovány jen vápennou suspenzí. Na přípravu suspenzí se používá filtrát z neutralizační linky, čímž se snižuje

množství potřebné vody. Síranové vody jsou na vstupu do procesu čištění akumulovány do 4 uzavřených zásobníků, které jsou pro případ havárie umístěny v suchých čerpacích jámkách. Vyčleněné vody jsou pro neutralizaci vápencovou suspenzí v centrifugách zbaveny vzniklého dispergovaného sádrovce. V centrifugách se sádrovec ještě promývá vodou, aby byl zbaven nezreagované kyseliny sírové. Získává se sádrovec obsahující 11 až 13 % vlhkosti. Vyčištěná voda z kalolisů se sedimentací zbavuje zbytků sádrovce, který koaguluje a sedimentuje ke dnu, kde je shrabován a odvážen na skládku. Produkce síranových vod z výroby titanové běloby je v čase poměrně rozkolísaná a podle toho úměrně kolísá výroba chemosádrovce. [4] [9]

1.1.2 Vápno

Vápno je pojivo používané již od starověku, kdy první zmínky o vápně lze najít už v knihách Mojžíšových a ve Starém zákoně. První nálezy z oblasti dnešní Sýrie jsou zhruba z období před 7000 lety před naším letopočtem. Vápno se v historických stavbách používalo ve směsi se sádrou a prokazatelně se používalo v době výstavby egyptských pyramid. Na stavbu pyramid se dále používaly i vápencové bloky. Z Egypta se výroba vápna rozšířila do Fénicie (např. na stavbu Šalamounova chrámu v Jeruzalémě v letech 1012 – 984 př. n. l.), do Mezopotámie a dále do Číny (Velká čínská zeď), Řecka a Říma. V dobách rozmachu Velké Římské říše zaznamenalo velký rozmach a zdokonalení technologie výroby vápna, tehdy spíše vápno hydraulické s pucolány (vulkanické popely), bylo Římany považováno za nepostradatelné stavivo a používali jej ve všech významných stavbách. [8]

1.1.2.1 Vápenec – surovina

Vápenec je přírodní surovina pro výrobu vzdušného a hydraulického vápna. Jeho chemický vzorec je CaCO_3 . Vápenec je sedimentární hornina a vzniká ukládáním schránek organismů nebo vysrážením z vřidelných vod. Textura vápence může být buď

celistvá, takové jsou nejlepší pro výrobu vápna, nebo krystalická, zrna jsou viditelná a taková textura je pro výpal nevhodná. Vápenec je jedna z nejpoužívanějších minerálních látek. Může se použít jako stavební materiál nebo kámen, na ošetřování zemědělských půd, jako pigment, ve farmacii atd. Ve stavebnictví se používá při výrobě cementu a betonu a jako surovina pro výrobu vápna. Dále jako sorbent, který má schopnost „zachytit“ jinou látku. Nečastěji se používá při spalování fosilních paliv (např. při výrobě energosádrovce). CaCO_3 reaguje s oxidem siřičitým a s dalšími plyny v spalovacích emisích, tyto plyny absorbuje a brání tak jejich úniku do atmosféry. Odrůda vápence – mramor – se používá v architektuře, kde se používá nejčastěji k výrobě památníků a pomníků, díky jeho nízké tvrdosti (na Mohsově stupnici má tvrdost 3) a malé pórovitosti. Dá se s ním dobře pracovat a zároveň je odolný vůči nízkým teplotám.

Další odrůdy vápence jsou křída, což je měkký, celistvý vápenec, dále travertin s dobrou prokrveností a snadnou brusností a leštitelností a slín, který je vhodný pro výpal portlandského slínku. [4] [8]

1.1.2.1.1 Rozdělení vápence:

Vápenec se rozděluje podle obsahu kalcitu (CaCO_3):

Tabulka 1.: Rozdělení vápence

> 90 %	vápenec
50 – 90 %	dolomitický vápenec
10 – 50 %	vápenný dolomit
< 10 %	dolomit

1.1.2.1.2 Těžba vápence:

Naleziště v České republice jsou například v Čížkovicích, Radotíně, Mokré u Brna nebo ve vápence Čertovy schody. Ve světě se těží například v USA, Portugalsku, Anglii, v Bavorsku v Německu, Mexiku nebo Itálii. [4] [6]



Obr. 4.: Vápenec ve formě růžového mramoru, Tate, Georgia, USA [6]

1.1.2.2 Vzdušné vápno – CaO

Pojivo obsahující oxidy a hydroxidy vápenaté a hořečnaté. Označení „bílé“ vyjadřuje chemické složení a odlišuje jej od dolomitického vápna. Pro použití jako stavební pojivo se musí vzdušné vápno hasit. Hašení je reakce vápna s vodou za vzniku vápenného hydrátu $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Při hašení zvyšuje vápno objem a vyvíjí se vysoká teplota. Provádí se dva druhy hašení – mokré a suché.

Používá se v technologii pórobetonu, výroba vápnokřemičitých cihel (Calsilox), výroba vápenných malt a omítek.[1] [4]

1.1.2.3 Dolomitické vápno

Vyznačuje se větším obsahem MgO než „bílé“ vápno. Při hašení zvětšuje svůj objem (1,5 až 2 krát). Na rozdíl od bílého vzdušného vápna má šedivou barvu, menší vydatnost a pomalejší reakci s vodou. Po jemném rozemletí vzniká tzv. Vídeňské vápno, které se používá leštění kovů. [1] [4]

1.2 Hydraulická pojiva

Pojiva, která po částečném ztuhnutí na vzduchu, tuhnou a tvrdnou ve vzdušném i vodním prostředí. Hydraulická pojiva tvrdnou rychleji a dosahují větších pevností než pojiva vzdušná. Tuhnutí a tvrdnutí ve vodním prostředí dosahují, pokud obsahují oxid vápenatý CaO a hydraulické oxidy – tzv. hydraulity. Hydraulity jsou obsaženy v základní surovině nebo jsou přidávány ve formě hydraulických přísad. Hydraulické přísady jsou práškové látky, které samy s vodou netuhnou, ale po styku s CaO se u nich projevují hydraulické schopnosti a podílejí se na tvorbě pevné struktury. [1] [2]

1.2.1 Hydraulické vápno

Obsahuje volné CaO a slínkové minerály (C_2S , C_3A a C_4AF), neobsahuje minerál C_3S . Rozděluje se na slabě hydraulické vápno, které obsahuje 10 až 15 % hydraulitů a má minimální pevnost po 28 dnech 1,5 MPa, zatímco vápno silně hydraulické obsahující nad 15 % hydraulických složek vykazuje minimální pevnost 4 MPa po 28 dnech. Při výpalu hydraulického vápna reaguje CaO s hydraulickými oxidy za vzniku minerálu C_2S , C_3A a C_4AF . C_3S nevzniká, protože se hydraulické vápno nevypaluje nad teplotu 1300 °C, které jsou potřebné pro vznik tohoto minerálu. Hydraulické vápno se používá na výrobu malt a omítkových směsí. [1] [4]

1.2.2 Cement

Používání cementu se podstatným způsobem rozšířilo zejména v posledních dvou stoletích. Již ve starověku byl však znám proces hydraulického tuhnutí a tvrdnutí. První údaje o něm pocházejí z období okolo poloviny prvního tisíciletí př. n. l. z Řecka, Fénicie a Říma. V současnosti je cement nejpoužívanějším pojivem ve stavebnictví. Je to hydraulické pojivo pálené na mez slinutí, cement je jemně mletá anorganická látka, která musí při odpovídajícím dávkování a vhodném smíchání s pískem nebo kamenivem a vodou umožnit výrobu malt a betonů, které budou mít vhodnou zpracovatelnost po dostatečnou dobu. Po předepsané době musí mít požadovanou objemovou stálost a pevnost. Hydraulické tvrdnutí probíhá hlavně v důsledku hydratace vápenných silikátů a aluminátů. Celkový obsah aktivního CaO a SiO₂ musí být větší než 50 %. Naopak obsah oxidu sírového nesmí být větší než 3,5 %. [1] [2]

1.2.2.1 Suroviny pro výrobu

Základními surovinami pro výrobu jsou vápenec a hydraulické oxidy ze zemin. Vápence se volí měkké, slinuté, které se pomelou na velikost 0,06 až 0,09 mm. Zeminy jsou zpevněné nebo nezpevněné a musí obsahovat jílové minerály. Nejčastěji jsou to břidlice, břidly, hlíny a jíly. Dále jsou surovinami zrna křemene nebo živce, montmorillonit a illit, což je jílová slída.

Škodlivinami v základních surovinách mohou být sírany (SO₃ musí být ve slínku do 3 %), MgO (do 5 %), který při přepalu zvětšuje objem. Alkálie mohou být ve slínku pouze do 2 %, jinak způsobují alkálievé rozpínání při alkalicko – křemičité reakci s křemičitany z kameniva. Nevhodný je taktéž P₂O₃ zpomalující tuhnutí cementu a chloridové ionty z alternativních paliv, které zalepují pec.

K surovinám dále přidáváme korigující směsi, které vyrovnávají nedostatek obsahu hydraulických oxidů. Jsou to například vysokoprocentní vápenec, křemičitý

písek, bauxit nebo Fe_2O_3 . Nakonec se přidávají zušlechťující přísady ke snižování pálící teploty (intenzifikátory), ke zlepšení melitelnosti a kvality slínku (legující přísady) a mineralizátory při upřednostňování tvorby jednoho slínku na úkor druhého. [1] [4]

1.2.2.2 Slínkové minerály

Alit – C_3S – křemičitan trojvápennatý, pevností nabývá především do 28 dní tuhnutí a tvrdnutí. Ve slínku je tohoto minerálu 60 – 65 %. Má vysoké hydratační teplo ($Q_H = 300 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$) a vysoké počáteční i konečné pevnosti. Kvůli vysokému hydratačnímu teplu se ale nedoporučuje jeho použití v masivních stavbách.

Belit – C_2S – křemičitan dvojvápennatý, má nízké počáteční pevnosti, konečné pevnosti jsou shodné jako u alitu C_3S . Belitické cementy jsou vhodné pro masivní konstrukce díky nižšímu hydratačnímu teplu. Jsou odolné proti agresivnímu prostředí více než alitické cementy.

Trikalciumaluminát – C_3A – vyznačuje se zvýšenou reaktivností s vodou, velmi rychlým tuhnutím a tvrdnutím a rychlým vývojem hydratačního tepla. Je málo odolný proti agresivnímu prostředí (např. síranové vody) a má vliv na objemové změny cementu.

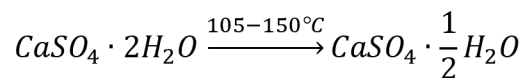
Celit, browmillerit – C_4AF – má pomalejší nárůst pevností a nízké hydratační teplo.

Kromě těchto nejdůležitějších slínkových minerálů obsahuje slínek vedlejší složky, mohou to být například alkálie (K_2O , Na_2O) nebo MgO objevující se jako součást C_3S i jako volný minerál periklas, dále volné vápno CaO označované jako nedopal a další složky např. skelná fáze, chloridy. [1] [2] [4]

2 Teorie výpalu

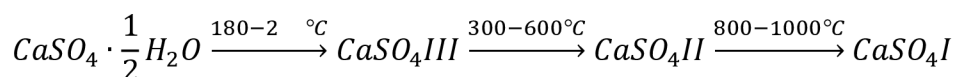
2.1 Sádrovec

Zahříváním sádrovce na teplotu 105 – 150 °C vzniká hemihydrát síranu vápenatého. Takto vznikají dvě různé krystalické formy – α a β – sádra, které se liší reaktivitou. α – hemihydrát vzniká autoklávováním při teplotě 115 °C, je krystalický, vyžaduje při hydrataci menší množství vody, tuhne do 20 minut a dosahuje větších pevností než β – hemihydrát, který naopak vzniká v prostředí bez nasycené vodní páry a při normálním tlaku zahříváním sádrovce na 100 – 150 °C, má šupinatou strukturu, a potřebuje více vody k hydrataci. Kombinace obou druhů hemihydrátu se nazývá rychle tuhnoucí sádra. Vzniká při teplotě do 150 °C. Čím více obsahuje α – hemihydrátu, tím je kvalitnější. Rychletuhnoucí sádra obsahuje i malé množství anhydritu CaSO_4 III, který vzniká při vyšší teplotě úplným odvodněním hemihydrátu: Je nestálý, volně se nevyskytuje, je pouze součástí rychle tuhnoucí sádry.



Dalším zahříváním hemihydrátu vzniká anhydrit. Při zahřátí do 220 °C vzniká anhydrit CaSO_4 III, který je nežádoucí, nevyskytuje se samovolně a je v malém množství obsažený v rychle tuhnoucí sádře. Jeho modifikace jsou α a β , kdy záleží z jakého hemihydrátu byly vyrobeny.

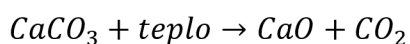
Při dalším zahřívání – do 600 °C vzniká anhydrit CaSO_4 II, který je stejný jako přírodní anhydrit. Tato modifikace se používá pro výrobu anhydritové maltoviny. Nakonec při největším stupni zahřátí – až do teploty 1000 °C – vzniká CaSO_4 I.



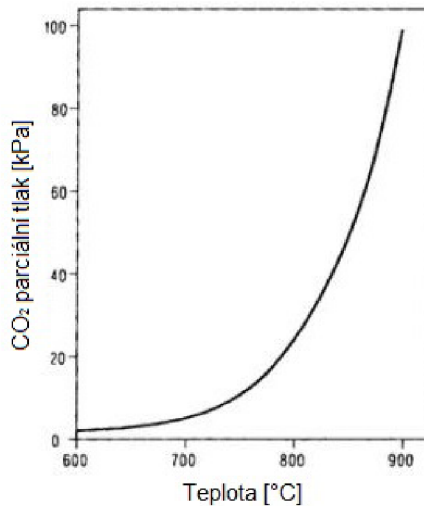
[1] [2] [4]

2.2 Vápenec - kalcinace

Kalcinace vápence je reakce, při které vzniká CaO a uvolňuje se oxid uhličitý. Vzdušné vápno získáme výpalem dostatečně čistých vápenců (i dolomitických) a výpal musí probíhat pod mez slinutí (1000 °C). Reakce je endotermická a na rozklad jednoho molu CaCO₃ je potřeba dodat 182,1 kJ tepla.



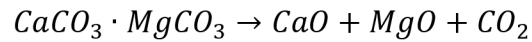
Reakce pro tepelný rozklad CaCO₃: Vztah mezi parciálním tlakem kalcitu a teplotou je na obrázku 5. Tlaku 101,3 kPa (1ATM) dosáhne při zhruba 900 °C (po mnoho let byla pokládána teplota 898 °C za správnou, nicméně současné práce ukazují na hodnotu 902.5 °C).



Obr. 5.: Průběh parciálního tlaku CO₂ v závislosti na teplotě

Dolomitický vápenec

Reakce při tepelném rozkladu uhličitanu hořečnatého lze popsat takto:

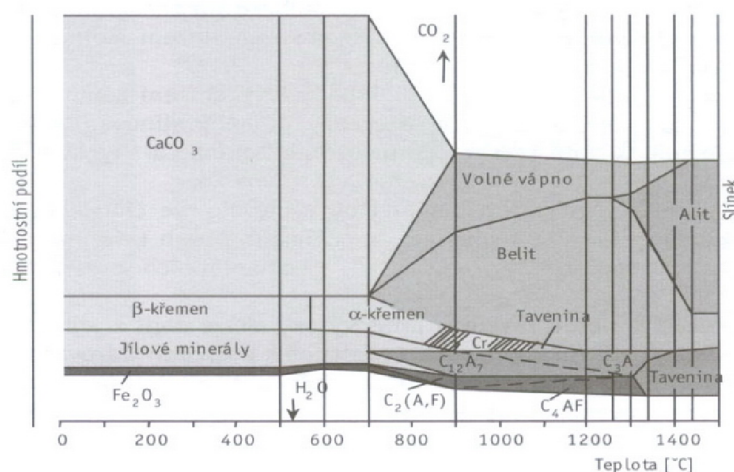


Na tuto reakci je potřeba dodat 276.75 kJ tepla. Teploty, při kterých parciální tlak dosahuje 101,3 kPa (1ATM) jsou různé a to mezi 402 °C a 550 °C.

[1] [5] [22]

2.3 Cement

Výpal slínku probíhá v cementářských pecích – nejčastěji v rotačních a šachtových. Během výpalu slínek prochází celou délkou pece a postupuje v ní různými tepelnými stádii: V sušícím stádiu (do 200 °C) začíná unikat fyzikálně a chemicky vázaná voda, v předehřivacím stádiu (200 – 800 °C) dochází k dehydroxylaci jílových minerálů a rozkladu $CaCO_3$, Další stádium je kalcinační (neboli dekarbonatizační, 800 – 1200 °C), probíhá v pevném stavu a později za účasti taveniny. V exotermickém stádiu (1300 °C) dochází k intenzivní tvorbě slínkových minerálů, v tomto stádiu nevzniká C_3S , ve slinovacím stádiu nazývaném také taveninové slinování (až 1400 – 1450 °C s poklesem na 1300 °C) se už tvoří slínkový minerál C_3S . A nakonec v chladícím stádiu (1100 – 1000 °C) musí být chlazení intenzivní a rychlé, jinak minerály mohou být nestabilní a rozpadat se. [2] [4] [8]

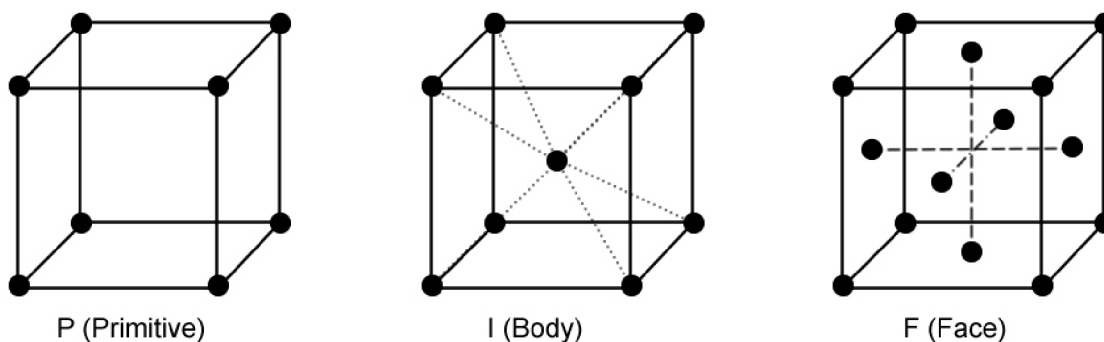


Obr. 6.: Vznik hlavních složek slínku v závislosti na teplotě výpahu. [8]

3 RTG difrakční analýza

3.1 Princip:

Metoda se používá ke stanovení mineralogického složení krystalických látek. Metoda je založená na difrakci. Vychází ze spojení dvou principů. Zaprvé na zjišťování krystalografického uspořádání látek a zadruhé na interakci RTG záření s částicemi tvořící krystalovou mřížku látek. Krystalické látky jsou látky, které v tuhém stavu tvoří symetrické útvary, ohraničené pravidelnými plochami – krystaly. Každý krystal vykazuje soubor rovnoběžných, v různých směrech proložených mřížkových krystalických rovin. [3]



Obr. 7.: Struktura kubického krystalu [17]

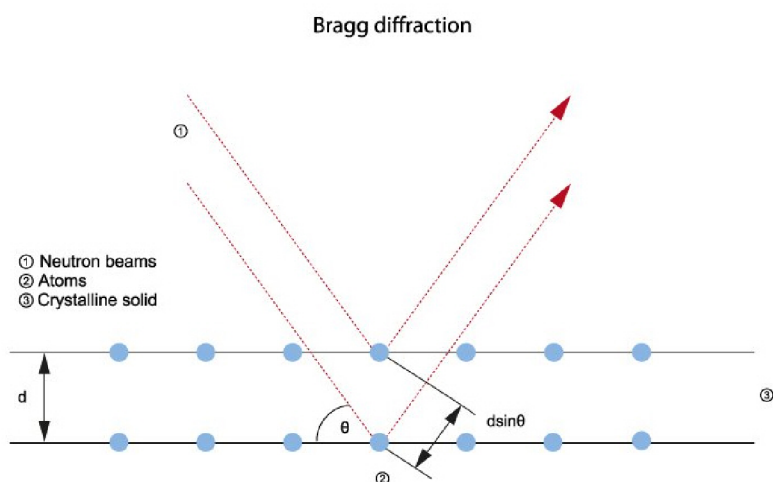
Roviny, které jsou rovnoběžné a od sebe stejně vzdálené, se nazývají stejnocenné a jsou identifikovány Millerovými indexy, které udávají polohu rovin v krystalické mřížce. Mezirovinná vzdálenost rovin se označuje d s Millerovými indexy h, k, l . Při RTG difrakční analýze se používá charakteristické rentgenové záření, které obsahuje několik spektrálních linií s přesně měřitelnými vlnovými délkami. [3]

Difrakce RTG záření na krystalu: Braggova rovnice

Principy měření při difrakci jsou založeny na Braggově rovnici. K Braggově difrakci dochází, když elektromagnetické záření vln subatomických částic o vlnové délce srovnatelné se vzdáleností atomu dopadající na krystalický vzorek je zrcadlově rozptýleno atomy v systému, a prodělá konstruktivní poruchu - interferenci dle Braggova zákona. V krystalických pevných látkách jsou vlny rozptýleny z rovin mřížky oddělených mezirovinné vzdálenosti d . Pokud rozptýlené vlny interferují konstruktivně, zůstávají ve fázi, jelikož délka dráhy každé vlny je rovna celočíselnému násobku vlnové délky. Dráhový rozdíl mezi dvěma vlnami prodávajícími konstruktivní interferenci je dána $2d \sin \theta$, kde θ je úhel rozptylu. Braggův zákon tedy popisuje podmínky pro konstruktivní interferenci z po sobě následujících krystalografických rovin krystalové mřížky:

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

Kde n je celé číslo určující pořadí a λ je vlnová délka. [18]



Obr. 8.: Braggova rovnice

1 Dopadající a odražená vlna, 2 Atomy, 3 Krystalová vrstva [18]

3.2 Zařízení

Pro analýzu se používá rentgenový difraktograf, který se skládá ze stabilizovaného zdroje záření, goniometru a detekčního a registračního zařízení. [3]

Zdroj záření je rentgenová trubice – rentgenka. Záření pro RTG difrakční analýzu se označuje jako charakteristické a je monochromatické. Goniometr je zařízení, které slouží k otáčení plochého vzorku v rovině, na kterou dopadají rentgenové paprsky, a k otáčení detektoru. Detekční zařízení slouží ke snímání difraktovaného záření. [3]

3.2.1 Typy RTG zařízení a databáze

Zařízení pro RTG difrakční analýzu mohou být například PANALITYCAL EMPYREAN, BRUCKER D8 ADVANCE, D8 DISCOVER, provádí se měření všech

typů vzorků - od prášku po tenké vrstvy, od nanomateriálu po pevné objekty – vše na jediném zařízení.

- Prášková analýza a analýza polykrystalických materiálů
 - vysoké úhlové rozlišení, měření v různých prostředích (non-ambient XRD),
 - všechny zásadní difrakční geometrie - odrazová, propustná, kapilární, mikrodifrakce,
 - snímání s vysokou propustností, N-A 2D difrakce, výpočty celých vzorců, sledování krystalizace,
- analýza tenkých vrstev
 - analýza epitaxiálních vrstev, určování fází, analýza zatížení, hloubková profilace,
 - reflektometrie (XRR) a analýza orientace,
 - reciprokalni mapování prostředí (RSM),
- analýza nanomateriálu
 - SAXS (malý uhel rozptylu) - detekce nanočástic, pórů, tvaru částic, ploch,
 - WAXS (velký uhel rozptylu) - detekce krystalických fází v materiálu,
- analýza pevných objektů CT
 - geometrie paralelních paprsku. [15] [16]

3.2.2 Databáze ICSD - The Inorganic Crystal Structure

Databáze (ICSD) je vytvářena kooperativně Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ Eggenstein-Leopoldshafen, Německo) a Národním Institutem pro Standardy a Technologie (NIST Gaithersburg, Maryland, USA). ICSD je ucelená kolekce dat krystalové struktury anorganických sloučenin obsahujících více než 120 000 záznamů a pokrývá literaturu od roku 1913 do současnosti. Databáze je placená, disponuje vylepšenými funkcemi pro charakterizaci materiálů na základě mřížky a vyhledávacím

modulem, 3 - dimenzionální vizualizací a simulací vzorců práškových vzorků anorganických struktur. [13]

3.2.3 Databáze PDF (vytváří ICDD - Mezinárodní centrum difrakčních dat)

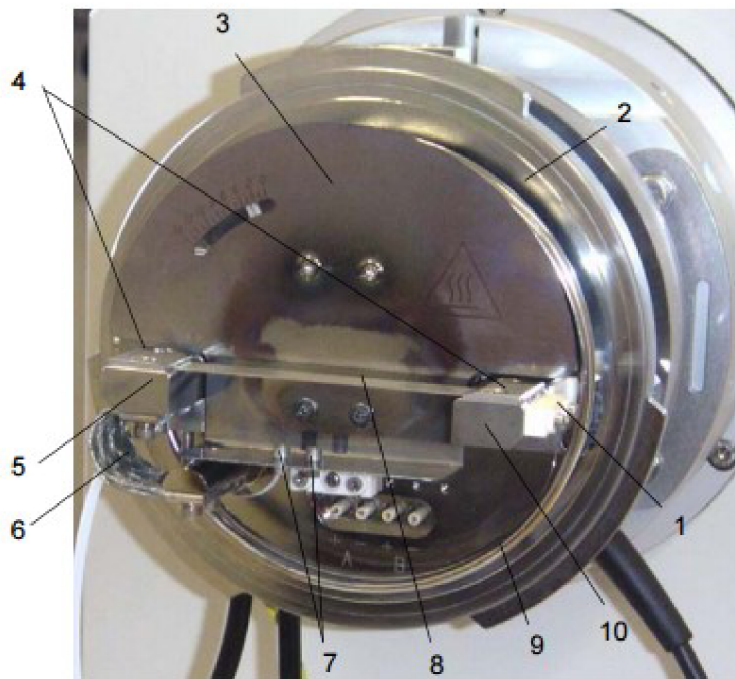
The Powder Diffraction File™ (PDF) je sbírka vzorců jednofázových XRD analýz v podobě tabulky charakteristických mezirovinných vzdáleností a související relativní intenzity spolu s dalšími příslušnými fyzikálními a krystalografickými vlastnostmi. Vytvoření, údržba a šíření takového souboru bylo hlavním důvodem pro zřízení ICDD a dalších předchozích organizací. Každoročně jsou do souboru doplněny přibližně dva tisíce vzorků. [14]

4 Vysokoteplotní komora HTK 2000

4.1 Popis přístroje

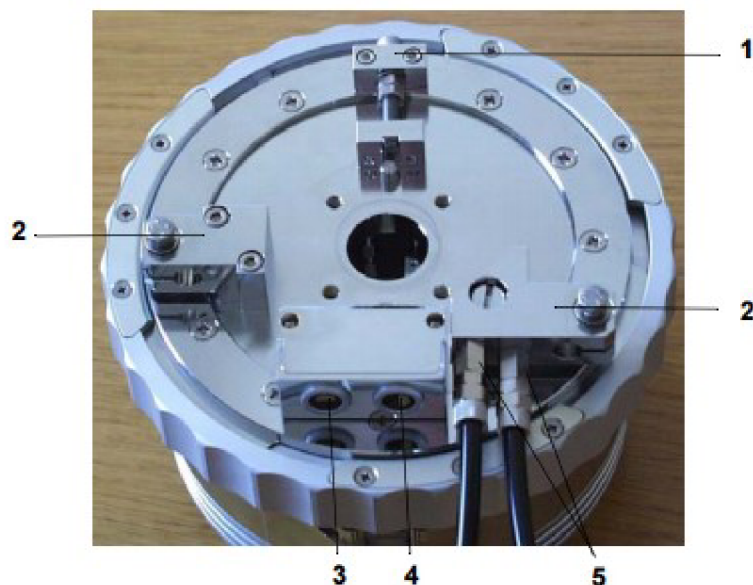
Vysokoteplotní komora HTK 2000 se užívá pro rentgenové zkoušky se zahříváním z pokojové teploty až na 2300 °C. Vzorky mohou být ve vakuu, ve vzduchu nebo v jiném plynu.

Základna HTK 2000 a dva bloky k upevnění ohřívacího vlákna jsou vyrobeny z pochromované mosazi a mají chlazení vodou během samotné operace. Připojení pro chladící vodu se provádí pomocí trysek na zadní straně základové desky. Topné vlákno je připevněno dvěma svorkami, které jsou vyrobené z nerezové oceli se zarovnávacími štěrbinami. Teploty topného vlákna jsou měřeny termočlánkem (v závislosti na topném vlákne), který je přivařen k topnému vláknu. Stínění záření je vyrobeno z materiálu Inconel (slitina na bázi chromu a niklu) a minimalizuje tepelné vlivy mezi topným vlákem a vodou chlazenou základní deskou. Podrobně je přístroj popsán na obrázku 9. a 10.



Obr. 9.: Základní deska přístroje – pohled zepředu

1. Upínací svorka pro termočlánek W3Re/W25Re
2. Základna chlazená vodou
3. Stínění radiace s ukazatelem předpětí ohřivacího vlákna
4. Svorky se zarovnávacími štěrbinami
5. Pohyblivý blok k upevnění ohřivacího vlákna chlazený vodou
6. Kabel pro vysoký proud
7. Vedení termočlátku
8. Ohřivací vlákno
9. Přívod chladícího média pro pohyblivý blok
10. Pevný blok k upevnění vlákna chlazený vodou



Obr. 10.: Základní deska přístroje – pohled zezadu

1. Vyrovnávací konstrukce
2. Konektor pro kabel na vysoký proud
3. 4 - pinový konektor
4. 2 - pinový konektor
5. Konektor pro ochlazování

4.2 Princip fungování

Směs měřeného vzorku je nanesena na zahřívací plátek, napnutý mezi upevňovacími svorkami/elektrodami na předepsanou hodnotu tahu dle použitého typu plátku. Teplota vzorku je během ohřevu a měření kontrolována prostřednictvím termočlánku, navařeným vespod ohřevného plátku, který je přes kabely na zadní straně základní desky připojen k automatické regulaci teploty TCU2000/20. Při zahřívání vzorku je tepelná roztažnost plátku kompenzována lineárním vedením na předepínací upevňovací svorce, což zajišťuje stabilní polohu vzorku během měření. Vedení chladicí kapaliny (0.7 l/min, 2 bary) pro chlazení základní desky je připojeno k základní desce,

stejně jako silové kabely přívodu el. energie, na zadní straně základní desky. K uzavřenému víku vepředu je pak připojen druhý okruh chladicí kapaliny a přes rotační přírubu přívod inertního plynu, popř je připojená vakuovací pumpa pro měření vzorku ve vakuu (lepším než 10^{-4} mbar). Vzorek je pro RTG měření při záhřevu přístupný přes okénko s izolační Kaptonovou folií v úhlu 4 až 164 °2T. Celá komora je pak přes adaptér uchycena ke goniometru. [12]

PRAKTICKÁ ČÁST

5 Cíl

Cílem bakalářské práce je sledování fázových transformací při výpalu stavebních poživ pomocí Vysokoteplotní (High temperature) X – Ray difrakční analýzy (zkráceně HT – XRD analýzy) a porovnání zjištěných výsledků s teoretickými podklady.

6 Metodika práce

Experimentální práce byla zaměřena na zjišťování použitelnosti metody HT – XRD difrakční analýzy při sledování fázových transformací při výpalu stavebních poživ. Byly vybrány suroviny z primárních i sekundárních zdrojů a pozorovány jejich odlišnosti při výpalu. Na vzorcích těchto surovin byla provedena vysokoteplotní difrakční analýza a výsledky byly porovnány s teoretickými podklady.

Pro HT – XRD analýzu bylo použito 5 typů surovin, ze kterých se odebrali vzorky. Jednalo se o tři typy sádrovce, které se liší procesem svého vzniku. První typ vzniká při odsíření spalin v tepelných elektrárnách (energósádrovec), dále sádrovec vznikající v chemickém průmyslu (chemosádrovec) a nakonec čistý sádrovec z přírodního zdroje. (více o typech sádrovce v kapitole 1.1.1.). Další surovinou byl vápenec, jednalo se o čistý vápenec a jako druhý vzorek byl vybrán vápenec z období křídly, což je vápenec je formě křídly.

K experimentální práci byla použita aparatura PANALITYCAL EMPYREAN s osazenou vysokoteplotní komorou Anton Paar HTK 2000. Měření byla provedena během izotermických výdrží v teplotním rozsahu 50 – 1100 °C při teplotách 50, 100, 150, 200 °C a dále v intervalech po 100 °C u sádrovce. U měření vápence byl teplotní

rozsah 50 – 1100 °C, první teplota byla 50 °C, dále se postupovalo od 600 do 1100 °C po intervalech 50 °C. Přesné nastavení přístroje viz tabulka č. 2. a 3.

Tab. č. 2: Nastavení skenu pro sádrovec – rozsah skenové zóny 10 – 40 2T

Krok	Teplota [°C]	čas nárůstu teploty [min]	čas skenu [min]
1	50	1:00	4:00
2	100	1:00	4:00
3	150	1:00	4:00
4	200	1:00	4:00
6	300	1:00	4:00
7	400	1:00	4:00
8	500	1:00	4:00
9	600	1:00	4:00
10	700	1:00	4:00
11	800	1:00	4:00
12	900	1:00	4:00
13	1000	1:00	4:00
14	1100	1:00	4:00

Tab. č. 3: Nastavení skenu pro vápenec - rozsah skenové zóny 28 – 40 2T

Krok	Teplota [°C]	čas nárůstu teploty [min]	čas skenu [min]
1	50	1:00	4:00
2	600	1:00	4:00
3	650	1:00	4:00
4	700	1:00	4:00
6	750	1:00	4:00
7	800	1:00	4:00
8	850	1:00	4:00
9	900	1:00	4:00
10	950	1:00	4:00
11	1000	1:00	4:00
12	1050	1:00	4:00
13	1100	1:00	4:00

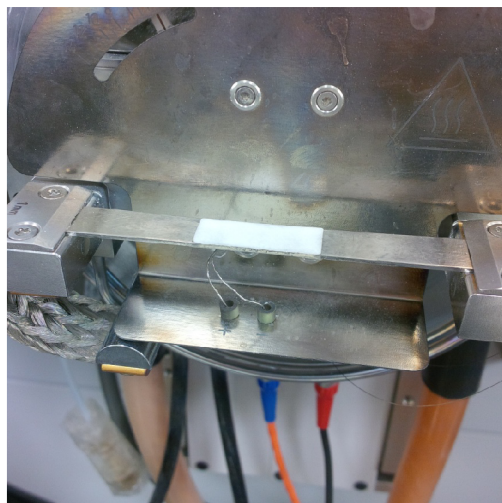
7 Postup práce

Samotná příprava vzorku probíhala rozetřením cca 1 g vzorku v Achátové misce společně s izopropylalkoholem, a takto vytvořená suspenze se nanasla v malé vrstvě na ohřívací vlákno měřicího přístroje. Po vysušení by tenká vrstva materiálu neměla překročit 0,1 mm, aby se minimalizoval teplotní rozdíl mezi povrchem vzorku a povrchem topného vlákna. Tímto postupem se postupně připravovaly všechny vzorky. Následně bylo provedeno nastavení přístroje a byla provedena HT - XRD analýza.

Bylo provedeno nastavení přístroje zvlášť pro sádrovec a pro vápenec. Přesné nastavení viz Tabulka 2. a 3.



Obr. 11.: Achátová miska



Obr. 12.: Umístění vzorku na ohřívací vlákno

8 Použité přístroje

HT - XRD analýza byla provedena na aparatuře PANALITYCAL EMPYREAN s osazenou vysokoteplotní komorou Anton Paar HTK 2000 (více v teoretické části v kapitole 4.).

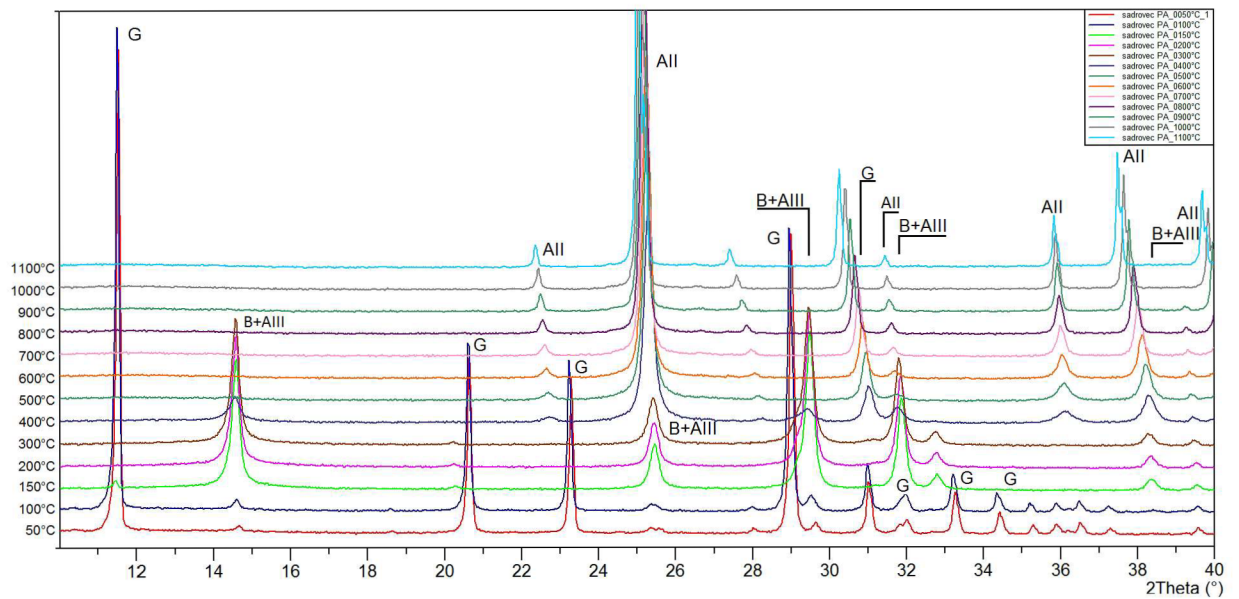
9 Použité suroviny

- Čistý vápenec CaCO_3 p.a. – dodaný od firmy Penta Chrudim,
- Vápenec z období křídý, Francie, porozita 42 %,
- Čistý sádrovec $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ p.a. – dodaný od firmy Penta Chrudim,
- Energosádrovec z elektrárny Prunéřov – jedná se o sádrovec vznikající jako vedlejší produkt odsiřování kouřových plynů v elektrárně (dále jen energosádrovec),
- Chemosádrovec Precheza – sádrovec vznikající jako vedlejší produkt výroby titanové běloby (dále jen chemosádrovec).

10 Vyhodnocení

Výsledkem měření jsou difraktografy. V těchto vyhodnoceních se u sádrovece znázorňují difrakční linie sádrovece, které značíme G, bassanitu ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) - B, anhydritu II - AII a anhydritu III - AIII. U vápence jsou linie CaO a CaCO_3 .

Průběh experimentu u vzorku sádrovce p.a. je uveden na obr. 13.

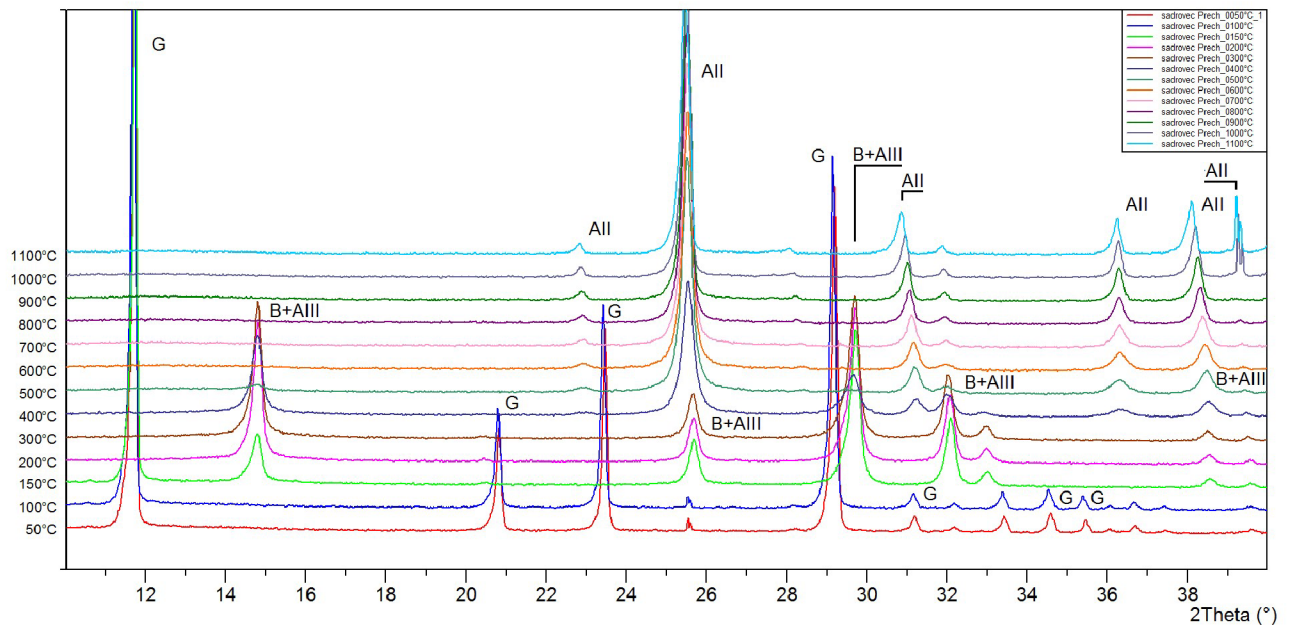


Obr. 13.: Difraktograf čistého sádrovce p.a.

Přehled fázových transformací ve vzorku čistého sádrovce:

- 50 – 100 °C – identifikovány dominantní píky sádrovce a rezidua bassanitu,
- 100 – 300 °C – přítomen je bassanit a anhydrit III. Tyto dva minerály se nedají pomocí XRD analýzy zcela jednoznačně odlišit,
- 400 °C – pokles intenzity a vymizení difrakčních linií anhydritu III, objevuje se anhydrit II,
- 500 – 1000 °C – přítomen pouze anhydrit II.

Průběh experimentu u vzorku chemosádrovce je uveden na obr. 14.

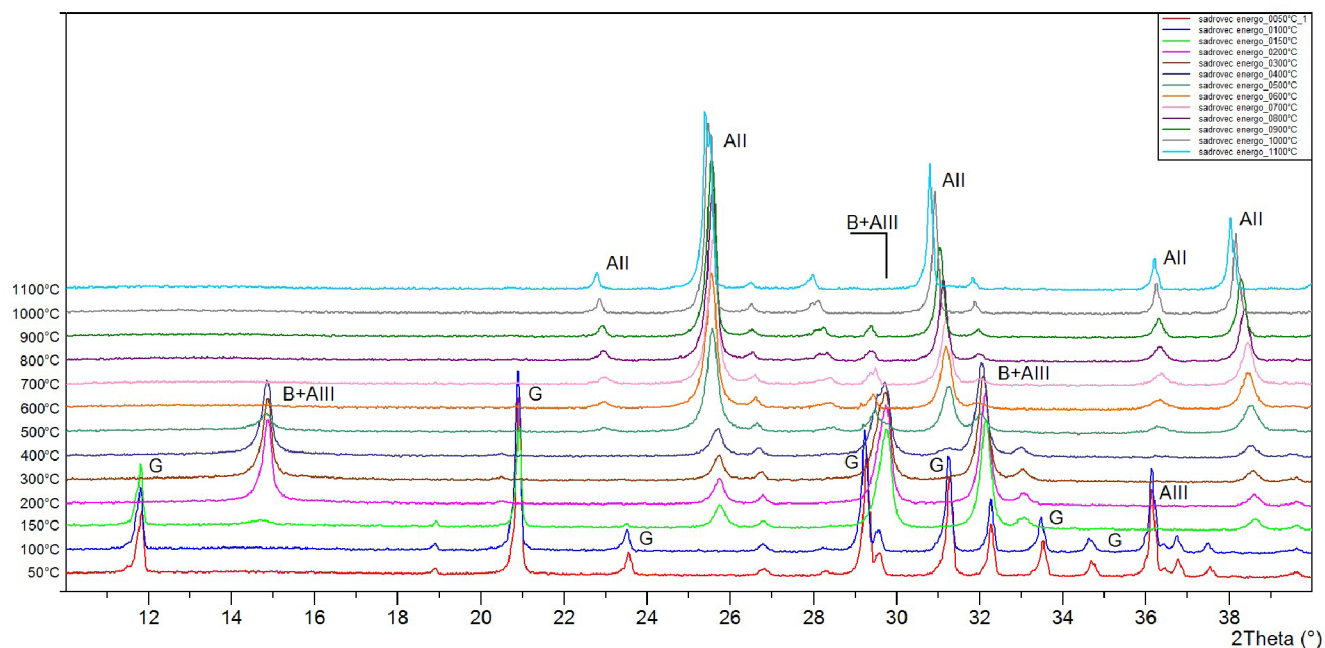


Obr. 14.: Difraktograf chemosádrovce

Přehled fázových transformací ve vzorku chemosádrovce:

- 50 – 100 °C – identifikovány pouze dominantní píky sádrovce, intenzita píků je větší než u čistého sádrovce,
- 100 – 400 °C – přítomen je bassanit a anhydrit III. Tyto dva minerály se nedají pomocí XRD analýzy zcela jednoznačně odlišit, reziduálně je přítomen i sádrovec,
- 500 °C – pokles intenzity a vymizení difrakčních linií anhydritu III, objevuje se anhydrit II,
- 600 – 1000 °C – přítomen pouze anhydrit II.

Průběh experimentu u vzorku energosádrovce je uveden na obr. 15.

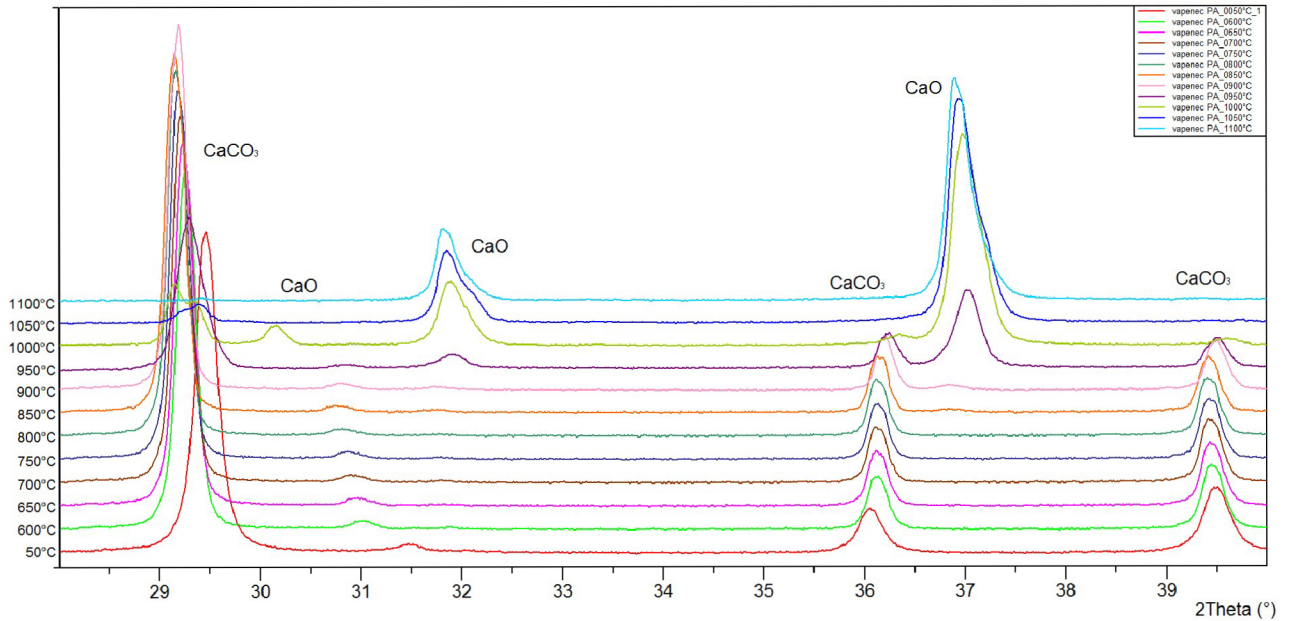


Obr. 15.: Difraktograf energosádrovce

Přehled fázových transformací ve vzorku energosádrovce:

- 50 – 100 °C – identifikovány méně dominantní píky sádrovce s nižší intenzitou, než u chemosádrovce a čistého sádrovce,
- 100 – 400 °C – začínají být přítomny difrakční linie bassanitu a anhydritu III. Tyto dva minerály se nedají pomocí XRD analýzy zcela jednoznačně odlišit,
- 500 °C – pokles intenzity a vymizení difrakčních linií anhydritu III, objevuje se anhydrit II,
- 600 – 1000 °C – přítomen pouze anhydrit II.

Průběh experimentu u vzorku vápence p.a. je uveden na obr. 16.

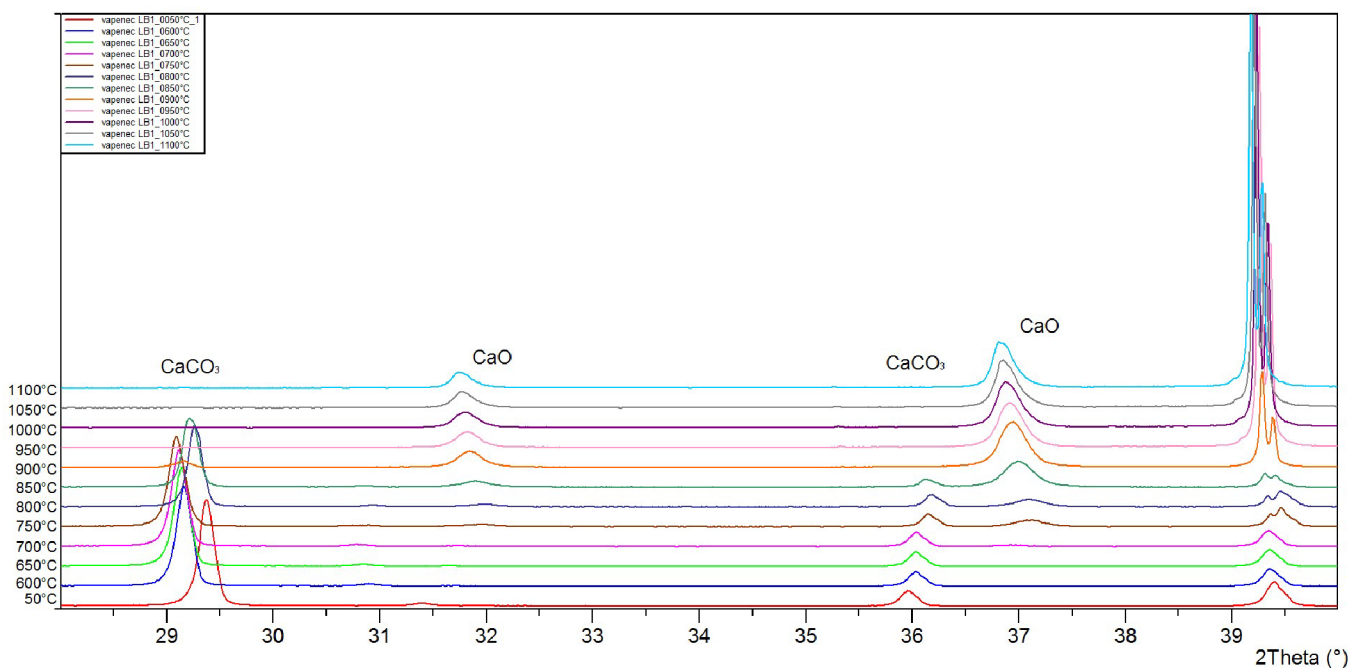


Obr. 16.: Difraktograf čistého vápence p.a.

Přehled fázových transformací ve vzorku čistého vápence:

- 50 – 900 °C – identifikovány jsou pouze píky vápence,
- 950 °C – začínají být přítomny píky CaO, intenzita píků vápence klesá a mizí,
- 1000 – 1100 °C – přítomné pouze CaO.

Průběh experimentu u vzorku vápence z období křídý je uveden na obr. 17.



Obr. 17.: Difraktograf vápence z období křídý

Přehled fázových transformací ve vzorku čistého vápence:

- 50 – 850 °C – identifikovány pouze píky vápence, intenzity jsou nižší než u čistého vápence,
- 900 °C – začínají se objevovat píky CaO, zůstávají rezidua vápence,
- 950 – 1100 °C – přítomny pouze píky CaO, mají nižší intenzitu než u čistého sádrovce,
- Vyhodnocení dvojpíku na 39 °2T, zde se nejedná o CaO ani vápenec, při rozkladu vápence došlo k popraskání vzorku na nosiči a RTG záření dopadlo až na podložku, na které byl nanesen vzorek, tzn. detekce materiálu, z kterého je podložka vyrobena, tzn., byl detekován materiál, ze kterého je podložka vyrobena.

11 Diskuze

Na základě provedených analýz lze říci:

- Sádrovec:

U čistého sádrovce byla zjištěna úplná přeměna ze sádrovce CaCO_3 na hemihydrát (bassanit) při teplotě $150\text{ }^\circ\text{C}$, při této teplotě je zde možno pozorovat zanedbatelné reziduum sádrovce. Zjištěna u tohoto vzorku přítomnost bassanitu už při teplotách 50 a $100\text{ }^\circ\text{C}$, což u průmyslově vyráběných sádrovců zjištěno nebylo. U průmyslových sádrovců nastalo úplné vymizení sádrovce až při teplotě $200\text{ }^\circ\text{C}$ a nebyla tu patrná žádná rezidua sádrovce. Minerál bassanit se vyskytuje spolu s anhydritem III, což je nežádoucí minerál. Minerál bassanitu a minerál anhydritu III se nedá pomocí XRD analýzy zcela jednoznačně odlišit.

Při teplotě $400\text{ }^\circ\text{C}$ u čistého sádrovce klesá hodnota intenzity a mizí difrakční linie anhydritu III a objevuje se anhydrit II, tato transformace probíhá u průmyslově vyráběných sádrovců až při teplotě $500\text{ }^\circ\text{C}$. Pouze difrakční linie anhydritu II jsou u čistého sádrovce při teplotě nad $500\text{ }^\circ\text{C}$, u průmyslově vyráběných sádrovců při teplotě nad $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Podle teoretických základů se při zahříváním sádrovce na teplotu $105 - 150\text{ }^\circ\text{C}$ vzniká hemihydrát síranu vápenatého, který obsahuje i malé množství anhydritu CaSO_4 III. Experimentálně bylo pozorováno, že hemihydrát s anhydritem III vzniká u čistého sádrovce při teplotách do $150\text{ }^\circ\text{C}$. U průmyslově vyráběných sádrovců je tato teplota o trochu vyšší, tj. $200\text{ }^\circ\text{C}$. Podle teorie vzniká při dalším zahřívání – do $600\text{ }^\circ\text{C}$ – anhydrit II, který je stejný jako přírodní anhydrit. V experimentu byl identifikován anhydrit II bez přítomnosti nežádoucího anhydritu III při zahřívání od teploty $500\text{ }^\circ\text{C}$.

- Vápenec:

U čistého vápence se do 900 °C vyskytují pouze píky vápence, při 950 °C se začíná objevovat CaO. U vzorku vápence z období křídý nastává tato změna při 900 °C. Pouze difrakční linie CaO se u čistého vápence objevují při teplotě 1000 °C, u vzorku z období křídý je tato teplota o 50 °C nižší, tj. 950 °C, k rozkladu došlo při nižší teplotě, což mohlo být způsobeno tím, že je vysoce porézní a proto došlo k rozkladu dříve než u vzorku čistého vápence.

Podle teoretických podkladů se CaCO_3 začíná kalcinací transformovat na CaO a CO_2 při teplotě okolo 900 °C. Tato teorie byla potvrzena u obou vzorků vápence. U čistého vápence tato transformace probíhala mezi teplotami 900 až 950 °C a u vápence z období křídý 850 až 900 °C.

ZÁVĚR

V souladu se zadáním byla u vybraných vzorků provedena vysokoteplotní HT – XRD difrakční analýza. Zkoumala se vhodnost použití této analýzy na pozorování fázových transformací u stavebních poživ. U výsledků měření se porovnávaly rozdíly mezi jednotlivými typy surovin dle jejich vzniku a nakonec se provedlo srovnání naměřených hodnot s teoretickými podklady.

Použití této analýzy se jeví jako vhodný nástroj pro rychlou identifikaci probíhajících procesů při postupném zahřívání vybraného materiálu. V rámci dalšího výzkumu by bylo vhodné, v případě sádrovce a vápence, provést měření s odlišným nastavením – zmenšit odstupňování nárůstu teplot, zaměřit se pouze na jednu vznikající fázi (v případě sádrovce), aj. Dále by bylo žádoucí provést sledování fázových transformací i na jiných materiálech jako je např. hydraulické vápno nebo portlandský slínek.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

[1] NOVÁK, Jaroslav. *Nauka o materiálech 10: stavební materiály I*. Praha: Vydavatelství ČVUT, 1997. ISBN 80-01-01619-6.

[2] ADÁMEK, Jiří, Jan KOUKAL a Bohumil NOVOTNÝ. *Stavební materiály*. Brno: CERM, 1997. Učební texty vysokých škol. ISBN 80-214-0631-3.

[3] LACH, Vladimír. *Mikrostruktura stavebních látek*. 2. vyd. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 1991. ISBN 80-214-0309-8.

[4] FRIDRICHOVÁ, M.; *Maltoviny II přednášky 2015*

[5] OATES, J.A.H. *Lime and limestone chemistry and technology, production and uses*. Weinheim: Wiley-VCH, 1998. ISBN 9783527612017.

[6] Calcite: The unique properties of calcite make it suitable for a variety of uses. *Geology.com* [online]. [cit. 2016-05-18].

Dostupné z: <http://geology.com/minerals/calcite.shtml>

[7] Gypsum: An important construction material that has been used for thousands of years. *Geology.com* [online]. [cit. 2016-05-18].

Dostupné z: <http://geology.com/minerals/gypsum.shtml>

[8] ANORGANICKÁ POJIVA. <http://geologie.vsb.cz/> [online]. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta [cit. 2016-05-18].

Dostupné z: http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/anorganicka_pojiva.html#histvap

[9] HÁJKOVÁ, Iveta. Příprava vysokohodnotného sádrového pojiva. Brno, 2011. 89 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce prof. Ing. Marcela Fridrichová, CSc..

- [10] MOKRÁ VÁPENCOVÁ VYPÍRKA SPALIN. *EnergyWeb* [online]. [cit. 2016-05-18]. Dostupné z: http://www.energyweb.cz/web/index.php?display_page=2&subitem=1&ee_chapter=2.5.6
- [11] Využití vedlejších produktů. *Skupina ČEZ* [online]. [cit. 2016-05-18]. Dostupné z: <https://www.cez.cz/cs/odpovedna-firma/zivotni-prostredi/programy-snizovani-zateze-zp/vyuziti-vedlejsich-produktu-uhelnych-elektren.html>
- [12] *HTK 2000 - High-Temperature Chamber: Instruction Manual* [online]. Austria: Anton Paar, 2007 [cit. 2016-05-20]. Dostupné z: www.anton-paar.com
- [13] FIZ/NIST Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). *NIST* [online]. [cit. 2016-05-20]. Dostupné z: <http://www.nist.gov/srd/nist84.cfm>
- [14] History of ICDD. *ICDD* [online]. [cit. 2016-05-20]. Dostupné z: <http://www.icdd.com/profile/overview.htm>
- [15] Bruker D8 Advance. *Brucker* [online]. [cit. 2016-05-20]. Dostupné z: <https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction/d8-advance/overview.html>
- [16] Panalytical Empyrean: Brochure. *Panalytical* [online]. [cit. 2016-05-20]. Dostupné z: <http://www.panalytical.com/Empyrean/Specifications.htm>
- [17] Crystal Structure Studies. *Biochem.co – Biochem & Science Notes* [online]. [cit. 2016-05-20]. Dostupné z: <http://biochem.co/2008/08/crystal-structure-studies/>
- [18] Method to investigate structure: Diffraction: Bragg equation. *NMI3* [online]. 2012 [cit. 2016-05-18]. Dostupné z: <http://nmi3.eu/neutron-research/techniques-for-structural-research.html>

[19] BYDŽOVSKÝ, Jiří. *Vlastnosti a užití stavebních materiálů v konstrukci: Studijní opory*. Brno: VUT v Brně, Fakulta stavební, 2007.

[20] Výroba sádrokartonových desek - reportáž ze závodu. *Rigips* [online]. [cit. 2016-05-22]. Dostupné z: <http://profi.rigips.cz/jak-se-rodí-deska/>

[21] Fakulta stavební: Stavební hmoty II. *Stavební inženýrství* [online]. Ostrava: FAST VŠB - TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA, 2013 [cit. 2016-05-22]. Dostupné z: http://www.stavebniinzenyrstvi.cz/wp-content/uploads/2014/08/SH_II_Khestl_Mec.pdf

[22] STANMORE, B. R. a P. GILOT. *Review—calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO₂ sequestration*. France, 2005.

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1.: Sádrovec, Michigan, USA

Obr. 2.: Dvojitý srůst čirých krystalů – tzv. vlaštovčí ocas, Swoszowice, Polsko

Obr. 3.: Výroba energosádrovce

Obr. 4.: Vápeneč ve formě růžového mramoru, Tate, Georgia, USA

Obr. 5.: průběh parciálního tlaku CO_2 v závislosti na teplotě

Obr. 6.: Vznik hlavních složek slínku v závislosti na teplotě výpalu

Obr. 7.: Struktura kubického krystalu

Obr. 8.: Braggova rovnice

Obr. 9.: Základní deska přístroje – pohled zepředu

Obr. 10.: Základní deska přístroje – pohled zezadu

Obr. 11.: Achátová miska

Obr. 12.: Umístění vzorku na ohřívací vlákno

Obr. 13.: Difraktograf čistého sádrovce p.a.

Obr. 14.: Difraktograf chemosádrovce

Obr. 15.: Difraktograf energosádrovce

Obr. 16.: Difraktograf čistého vápence p.a.

Obr. 17.: Difraktograf vápence z období křídý

SEZNAM TABULEK

Tabulka č. 1.: Rozdělení vápence

Tabulka č. 2.: Nastavení skenu pro sádrovec – rozsah skenové zóny 10 – 40 2T

Tabulka č. 3.: Nastavení skenu pro vápenec – rozsah skenové zóny 28 – 40 2T