



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**OPTIMALIZACE STANOVENÍ FÁZOVÉHO SLOŽENÍ
PORTLANDSKÉHO SLÍNKU**

SPECIFICATION OF THE PHASE COMPOSITION OF PORTLAND CLINKER

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Alžběta Vávrová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jiří Másilko, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1086/2016
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Alžběta Vávrová**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Jiří Másilko, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Název bakalářské práce:

Optimalizace stanovení fázového složení portlandského slínku

Zadání bakalářské práce:

- literární rešerše
- studium fázového složení portlandského slínku
- srovnání dostupných metod stanovení

Termín odevzdání bakalářské práce: 19.5.2017

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Alžběta Vávrová
student(ka)

Ing. Jiří Másilko, Ph.D.
vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá stanovením fázového složení portlandského slínku a jeho optimalizací. Pro řešení tohoto úkolu bylo využito rentgenové fluorescenční spektrometrie, rentgenové difrakční analýzy a optické mikroskopie. V experimentální části je pomocí výsledků rentgenové fluorescenční spektrometrie vypočítáno potenciální fázové složení slínku za využití metody dle Bogua. Dále následuje rentgenová difrakční analýza, která byla využita nejen ke stanovení fázového složení, ale také k určení amorfního podílu ve slínku. Při studiu vzorků pomocí optické mikroskopie bylo využito metody mikroskopické bodové integrace. Získané výsledky byly mezi sebou porovnány a byly určeny hlavní nedostatky jednotlivých metod.

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with the determination of the phase composition of portland clinker and its optimization. The X-ray fluorescence spectroscopy, X-ray diffraction analysis and optical microscopy were used to solve this task. In the experimental section, X-ray fluorescence spectrometry results were used to calculate the potential phase composition of the clinker using the Bogue method. Then the X-ray diffraction analysis followed, it was used not only to determine the phase composition but also to determine amorphous content in the clinker. The microscope integration method was used to study the samples using optical microscopy. The obtained results were compared with each other and the main deficiencies of the individual methods were identified.

KLÍČOVÁ SLOVA

portlandský slínek, fázové složení, cement, amorfní podíl

KEYWORDS

portland clinker, phase composition, cement, amorphous content

VÁVROVÁ, A. *Optimalizace stanovení fázového složení portlandského slínku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 35 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jiří Másilko, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
Alžběta Vávrová

PODĚKOVÁNÍ

Zejména bych ráda poděkovala vedoucímu své bakalářské práce Ing. Jiřímu Másilkovi, Ph.D. za věnovaný čas, pomoc a cenné rady. Dále patří díky Ing. Anežce Zezulové za pomoc a odborné rady při analýze slínků a zároveň bych ráda poděkovala Výzkumnému ústavu stavebních hmot, a.s., za umožnění přípravy a analýzy slínků. V neposlední řadě patří velké díky celé mojí rodině, za podporu při tvorbě této práce.

OBSAH

Obsah.....	5
1 Úvod	7
2 Teoretická část	8
2.1 Portlandský cement.....	8
2.1.1 Suroviny na výrobu slínku.....	9
2.1.2 Surovinová směs.....	9
2.1.3 Výroba cementu	10
2.1.4 Procesy při tvorbě slínku	11
2.1.5 Mineralogické složení slínku.....	12
2.1.5.1 Trikalcium silikát	12
2.1.5.2 Dikalcium silikát.....	13
2.1.5.3 Trikalciumaluminát.....	13
2.1.5.4 Mayenit.....	13
2.1.5.5 Ferritová fáze.....	14
2.1.5.6 Volné vápno.....	14
2.1.5.7 Periklas	14
2.1.5.8 Sírany	14
2.2 Metody pro stanovení fázového složení portlandského slínku.....	14
2.2.1 Výpočet potenciálního fázového složení slínku podle Bogua	14
2.2.2 Rentgenová difrakční analýza.....	15
2.2.3 Stanovení kvantitativního fázového složení slínků a cementů metodami optické mikroskopie	16
3 Experimentální část	17
3.1 Použité suroviny a chemikálie	17
3.2 Příprava vzorků.....	18
3.2.1 Rentgenová difrakční analýza.....	18
3.2.2 Optická mikroskopie.....	19
3.3 Popis aplikovaných metod.....	20
3.3.1 Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF).....	20
3.3.2 Rentgenová difrakční analýza (XRD).....	21
3.3.3 Optická mikroskopie.....	21
4 Výsledky a diskuze	23
4.1 Rentgenová fluorescenční spektrometrie	23
4.2 Rentgenová difrakční analýza.....	23
4.3 Optická mikroskopie.....	27

4.4	Srovnání metod a výsledků	29
5	Závěr	32
6	Seznam použitých zdrojů.....	33
7	Použité zkratky a symboly	35

1 ÚVOD

Jedním z nejvíce využívaných stavebních materiálů po celém světě je beton. Jeho hlavní součástí je hydraulické pojivo známé jako portlandský cement, který vzniká smísením slínku se sádrovcem a případně dalšími složkami. Všeobecně je známo několik druhů cementů s různě modifikovaným složením. Příkladem mohou být cementy síranovzdorné, které nacházejí uplatnění ve stavbě konstrukcí odolávajícím mořské vodě.

Množství vyrobeného cementu neustále stoupá, podle dat poskytovaných Svazem výrobců cementů v ČR bylo v roce 2016 jen v naší republice vyrobeno 1 756 536 tun cementu. A protože každý cement nachází uplatnění v různém okruhu stavebního průmyslu, je vhodné znát jeho fázové složení a fázové složení portlandského slínku, jenž je součástí každého cementu. Například již zmíněný síranovzdorný cement obsahuje menší podíl fáze trikalciumaluminátu, protože sírany z mořské vody s touto fází reagují, což ve výsledku způsobuje trhání betonu. Pokud ovšem chceme, aby cement rychle tuhnul, je naopak přítomnost trikalciumaluminátu žádaná. Dalším příkladem, kdy je vhodné znát fázové složení, jsou cementy silniční. Jelikož jsou využívány ke stavbě velkých ploch, je u nich nutno zabránit tvorbě trhlin, které snižují odolnost materiálu. Daného výsledku bývá dosaženo snížením obsahu trikalciumaluminátu a zvýšením obsahu trikalcium silikátu a brownmilleritu.

Kromě zjištění chování a využití jednotlivých cementů je důležité znát fázové složení cementů a slínků kvůli případné úpravě výrobního postupu či pro další experimentální analýzy ve vědě. Většina cementáren za provozu odebírá vzorky slínků z různých částí výroby, což zabraňuje větším ztrátám produktu, než kdyby kontroly probíhaly až po výrobě cementu. V dnešní době spíše tendence cementáren k tomu, vyrobit levný a kvalitní stavební materiál a často se jedná o různé modifikace portlandského cementu. Proto se tato bakalářská práce zabývá stanovením fázového složení portlandského slínku a případnou optimalizací daného stanovení.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Portlandský cement

Cement je definovaný podle normy ČSN EN 197-1 jako hydraulické pojivo, jinak také jemně mletá anorganická látka, která smícháním s vodou vytváří kaši, jenž v důsledku hydratačních reakcí a procesů tuhne a tvrdne. Svoji pevnost a stálost zachovává po zatvrdnutí i ve vodě. Lze je podle složení rozdělit do pěti hlavních druhů viz obr. 1, kde CEM I značí portlandský cement, CEM II portlandský cement směsný, CEM III vysokopecní cement, CEM IV pucolánový cement a CEM V směsný cement. [1, 2, 3]

Hlavní druhy	Označení 27 výrobků		Složení (poměry složek podle % hmotnosti ^a)										Doplňující složky	
			Hlavní složky											
			Slínek	Vysokopecní struska	Křemičitý úlet	Pucolány		Popílek		Kalcinovaná břidlice	Vápenec			
						přírodní	přírodní kalcinované	křemičitý	vápenatý		L	LL		
K	S	D ^b	P	Q	V	W	T	L	LL					
CEM I	Portlandský cement	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM II	Portlandský struskový cement	CEM II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Portlandský cement s křemičitým úletem	CEM II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		Portlandský pucolánový cement	CEM II/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-
	CEM II/B-P		65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	CEM II/A-Q		80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5
	CEM II/B-Q		65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5
	Portlandský popílkový cement	CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5
	Portlandský cement s kalcinovanou břidlicí	CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
		CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5
	Portlandský cement s vápenecem	CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5
		CEM II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5
		CEM II/A-LL	80-88	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5
CEM II/B-LL		65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5	
Portlandský směsný cement ^c	CEM II/A-M	80-88	12-20										0-5	
	CEM II/B-M	65-79	21-35										0-5	
CEM III	Vysokopecní cement	CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM IV	Pucolánový cement ^c	CEM IV/A	65-89	-	11-35						-	-	-	0-5
		CEM IV/B	45-64	-	36-55						-	-	-	0-5
CEM V	Směsný cement ^c	CEM V/A	40-64	18-30	-	18-30			-	-	-	-	0-5	
		CEM V/B	20-38	31-49	-	31-49			-	-	-	-	0-5	

^a Hodnoty v tabulce se vztahují k součtu hlavních a doplňujících složek.
^b Obsah křemičitého úletu je omezen do 10 %.
^c Hlavní složky v portlandských směsných cementech CEM II/A-M a CEM II/B-M, v pucolánových cementech CEM IV/A a CEM IV/B a ve směsných cementech CEM V/A a CEM V/B mimo slínku musí být deklarovány v označení cementu.

Obr. 1: Seznam cementů pro obecné použití [1]

Je známo více druhů portlandského cementu s modifikovaným složením, ale všechny mají společnou charakteristiku, a to fázové zastoupení. Speciální cementy mohou meze fázového složení uvedené v tab. 1 překročit, protože se od běžného portlandského cementu liší vlastnostmi. Příkladem může být bílý cement lišící se nižším obsahem Fe₂O₃. [4]

Tab. 1: Chemické složení portlandských cementů [4]

Složení	Obsah [hmot. %]
CaO	62–67
SiO ₂	18–24
Al ₂ O ₃	4–8
Fe ₂ O ₃	1,5–4,5
MgO	0,5–4
K ₂ O	0,1–1,5
Na ₂ O	0,1–1

2.1.1 Suroviny na výrobu slínku

Suroviny používané na výrobu můžeme rozdělit na základní, doplňující a ostatní, které zlepšují cílové vlastnosti. Mezi základní patří vápence, křída, hlíny, jíly, které obsahují mimo CaCO₃ další oxidy CaO, SiO₂, Al₂O₃ a Fe₂O₃. Největší význam z nich má vápenec, který dělíme ještě na vysokoprocenní, kdy se jeho složení upravuje surovinou chudou na CaCO₃, a na nízkoprocenní, kdy se jeho složení upravuje vápencem vysokoprocenním. Suroviny doplňující mohou být například bauxit či kyzové výpražky a jejich účelem je doplnit ve směsi obsah SiO₂, Al₂O₃ a Fe₂O₃. Složky jako CaF₂, Na₂SiF₆, CaSO₄·2H₂O slouží ke zlepšení slinutí nebo jiných vlastností slínku. Doplňující a zlepšující suroviny se přidávají pouze v malém množství. Obsah MgO ve slínku by neměl překročit 6 hmot. %, protože vede k rozpínání po ztuhnutí cementu a tím se snižuje pevnost. Negativní vliv mají také alkálie, u kterých při suchém způsobu výroby část přechází do slínku a záporně ovlivňují některé vlastnosti cementu. Cr₂O₃ v malém množství je příznivý, protože stabilizuje mřížku belitu. Nežádoucí vliv může mít přítomnost P₂O₅ ve větším množství než 0,1 %, které ovlivňuje hydraulické vlastnosti alitu a belitu, tím že v jejich mřížkách zastupuje křemík pomocí fosforu. Záporně mohou působit i PbO či sírany. [4, 5, 6]

2.1.2 Surovinová směs

Optimální složení surovinové směsi je takové, kdy vznikne cement s nejlepšími vlastnosti, kam spadá konečná pevnost, odolnost vůči chemickým vlivům a průběh tuhnutí a tvrdnutí. Vlastnosti ale také závisí například na způsobu tepelného zpracování, jemnosti mletí slínku či jeho chlazení a kvalitativním i kvantitativním zastoupení kovových a dalších oxidů. Cílem při sestavování surovinové směsi je zreagování veškerého CaO na vhodné slínkové minerály, což jsou 3CaO.SiO₂ (C₃S – alit), 2CaO.SiO₂ (C₂S – belit), 3CaO.Al₂O₃ (C₃A) a 4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃ (C₄AF – brownmillerit, společně s C₃A tvoří celit). Proto byl zaveden hydraulický modul viz rovnice 1, který udává poměr mezi hmotnostním procentuálním obsahem CaO a součtem hydraulických složek. Modul nabývá hodnot 1,7 až 2,4. Při M_H vyšším než 2,4 vykazují cementy vyšší obsah C₃S a C₃A, mají větší počáteční pevnosti, ale nižší objemovou stálost. Při M_H nižším než 1,7 mají malou pevnost.

$$M_H = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (1)$$

Dále byl zaveden silikátový modul viz rovnice 2, který nabývá hodnot 1,7 až 2,7. Čím větší M_S, tím vyšší potřebná teplota výpalu. Cementy pomaleji tuhnou, ale mají lepší chemickou odolnost.

$$M_S = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (2)$$

Hlinitanový modul viz rovnice 3 se pohybuje v rozmezí 1,5 až 2,5 a u bílých cementů je vyšší než 8. S vyšším M_A se zvyšuje počáteční pevnost, ale snižuje chemická odolnost.

$$M_A = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (3)$$

Používá se také stupeň sycení vápnem podle Lea a Parkera viz rovnice 4, který udává poměr skutečně obsaženého CaO v surovinové směsi k jeho teoretickému obsahu požadovanému k celkovému zreagování s danými oxidy. Pokud $S_{S_{LP}}$ odpovídá hodnotě 100 pak všechny CaO zreagoval na slínkové či jiné sloučeniny. Běžné cementy mají hodnotu $S_{S_{LP}}$ 87–92, při vyšších hodnotách má slínek vyšší obsah C_3S a C_3A a tím mají cementy vyšší počáteční pevnost. [4, 6]

$$S_{S_{LP}} = \frac{100 \cdot \text{CaO}}{2,80 \cdot \text{SiO}_2 + 1,18 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,65 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (4)$$

2.1.3 Výroba cementu

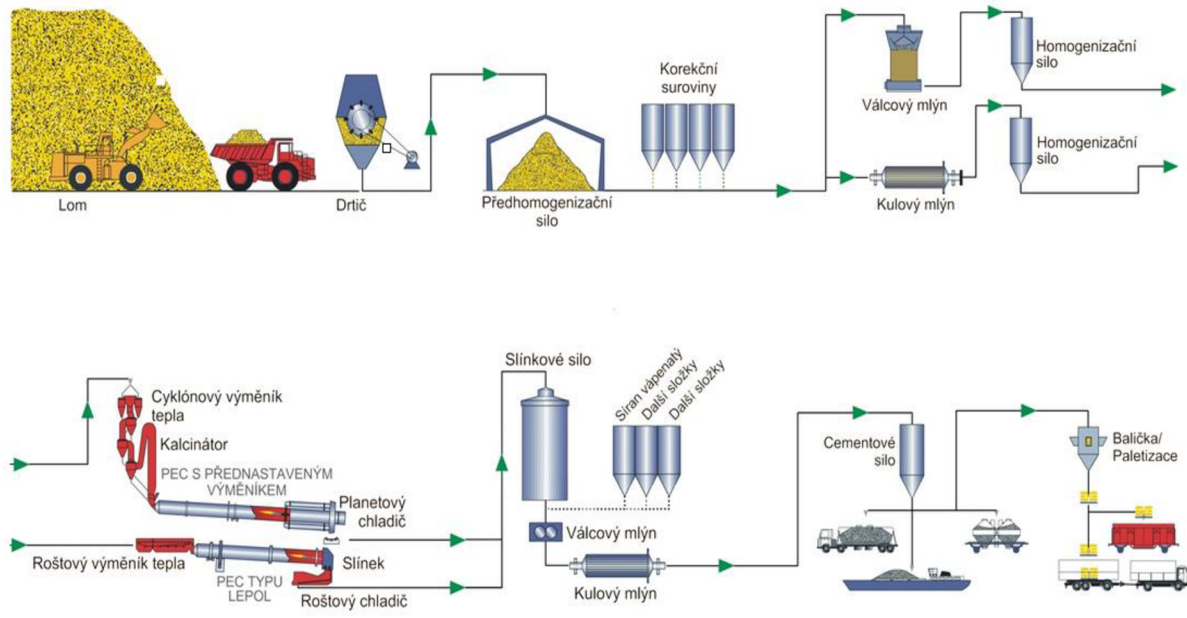
Při výrobě viz obr. 2 nejprve dochází k těžbě základních surovin v lomu a jejich následné dopravě do cementárny. Optimální kombinací výchozích surovin vznikne směs, která se drtí, mele a mísí. Podle způsobu mísení rozlišujeme mokrý výrobní postup, kdy dochází k promíchání surovin ve vodní suspenzi a suchý, kdy proces probíhá za sucha. Mokrý způsob je účinnější, ale vzniká kal, z něhož se poté musí působením většího množství tepla odstranit voda, buď pomocí kalových filtrů, nebo v rotační peci. Proto se častěji využívá suchý proces, který umožňuje účinné přehřívání surovinové směsi a tím je i ekonomicky výhodnější.

K mletí se nejčastěji využívají bubnové mlýny s ocelovými mlecími tělesy, které pracují v otevřeném nebo uzavřeném okruhu ve spojení s třídíči. Suroviny se dávkuje talířovými nebo pásovými dávkovači, pokud jsou suché a odměrnými nádržemi, pokud jsou mokré.

Surovinová směs je tepelně zpracovávána na slínek nejčastěji v rotačních pecích, které se skládají z válcového ocelového pláště vyloženého žáruvzdornou vyzdívkou. Rotační pece jsou vhodné pro suchý i mokrý způsob a jejich délka se pohybuje od 40 až nad 100 m, průměr je 3 až 6 m a sklon bývá 3 až 7°. Rychlost otáčení kolem své osy je 1 až 2 otáčky za minutu. V dolní části pece se nachází hořák, ve kterém se spalují uhelný prach, zemní plyn nebo mazut. V poslední době se často také využívají tuhá alternativní paliva. Spalování alternativních paliv snižuje cementárnám náklady na provoz, ale často dochází k ovlivnění surovinové směsi, kdy se například zvyšuje poměr alkálií. V horní části pece dochází k dávkování surovin, které postupují proti proudu spalin. Rychlost a množství směsi procházející pecí závisí na sklonu pece, rychlosti jejího otáčení a množství přiváděného tepla. Pro zvýšení tepelné účinnosti pecí slouží systém výměníků, kde se prášková surovina přehřívá ve vlnosu v systému cyklónů umístěnými před rotační pecí. Dalším zařízením je kalcinátor, ve kterém kromě přehřátí surovin dochází k téměř úplnému rozkladu CaCO_3 ještě před vstupem do pece. Využívá se také systém by-pass, který zamezuje tvorbu nálepků v peci. Jeho hlavním účelem je snižování obsahu chloridů, síranů a alkálií ve slínku. Proces spočívá v rychlém chlazení pecních plynů, čímž dojde ke kondenzaci alkálií na prachových částicích. By-pass zlepšuje kvalitu slínku, ale často snižuje účinnost pece.

Materiál po průchodu tepelným režimem pece je následně rychle zchlazen, aby nedocházelo k polymorfním přeměnám alitu a belitu. Používají se nejčastěji chladiče roštové a planetové, kterými prochází studený vzduch, jenž se ohřívá a je dále využíván pro spalování v hořáku.

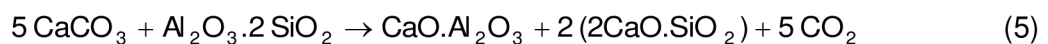
Slínek se před dalším zpracováním skladuje v krytých silech, kde probíhá vychladnutí a vyrovnání rozdílů ve složení. Po drcení v kuželových nebo válcových drtičích následuje mletí slínku s přidávkem 2 až 6 % sádrovce a případně dalšími přísadami. Sádrovec způsobuje zpomalení tuhnutí a umožňuje běžné zpracování cementu. V malém množství mohou být přidávány i povrchově aktivní látky sloužící ke zkrácení potřebné doby mletí. Cement je dále skladován v silech a transportován balený nebo volně ložený pomocí aut či vlaků. [4, 7, 8, 9]



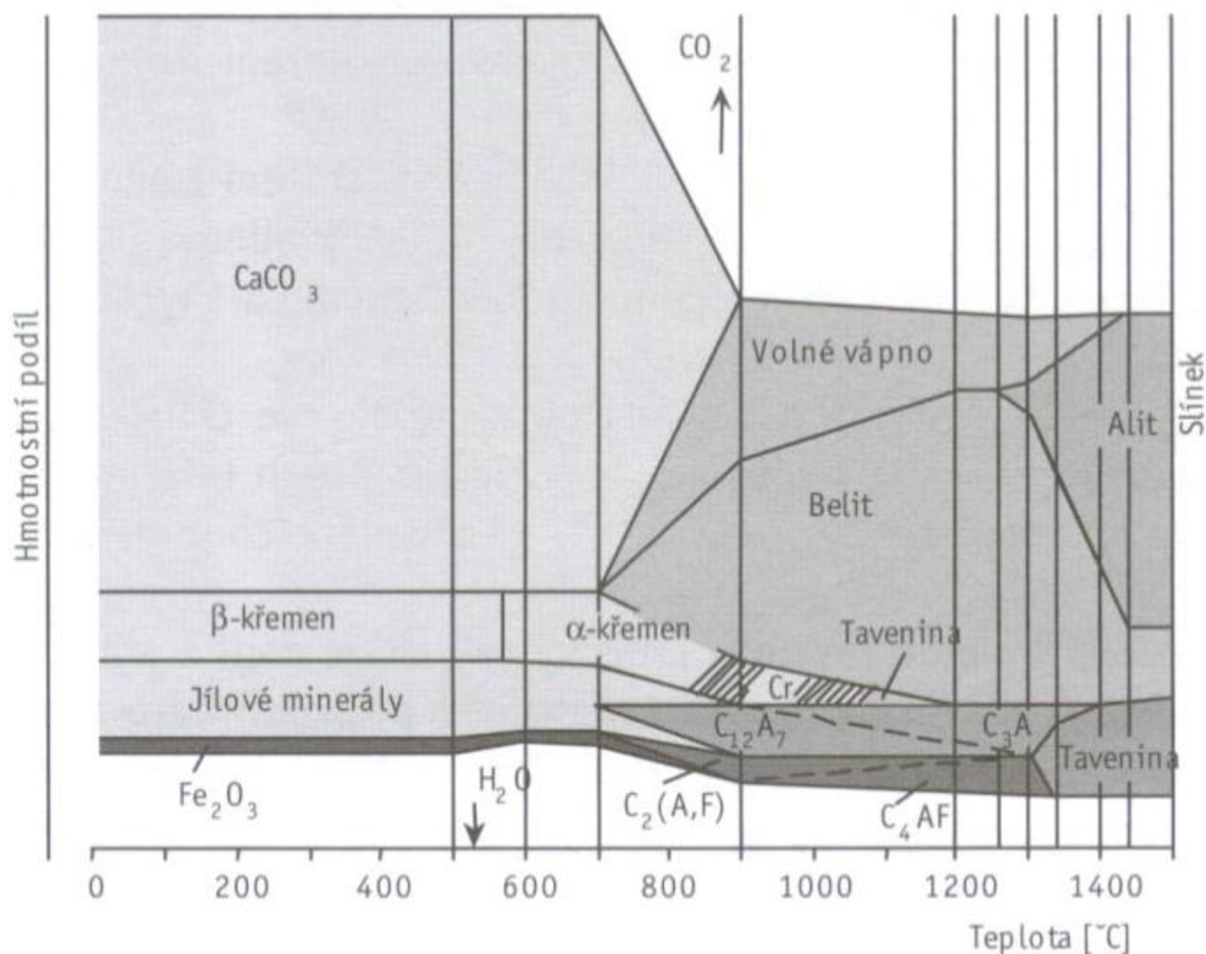
Obr. 2: Schéma výroby cementu [8]

2.1.4 Procesy při tvorbě slínku

Při tepelném zpracování surovinové moučky v rotační peci dochází ke vzniku teplotních pásem. Některé procesy mohou nastávat již ve výměnících tepla či kalcinátorech. Jako první se odstraňuje voda, což probíhá do cca 200 °C. Ztráta chemicky vázané vody nastává od 500 °C a zároveň dochází k přeměně β-křemene na α-křemen v pásu 500 až 600 °C. Při 700 až 900 °C se rozkládá vápenec na CO₂ a volné vápno a začíná vznikat C₂S a CA podle rovnice 5. Vzniká také fáze C₁₂A₇ (mayenit) jak můžeme vidět na obr. 3. Od 900 °C začíná vznikat C₃A a C₄AF a při 1200 °C se začíná tvořit tavenina. V rozmezí teplot od 1250 °C do 1450 °C reaguje C₂S s CaO za vzniku C₃S. [4, 10]



Vznik taveniny, který vede ke slinování a smršťování, usnadňuje přítomnost Fe₂O₃, alkálií, fluoridů a dalších příměsí. Její chlazení by mělo probíhat rychle, aby bylo zachováno fázové složení a nedocházelo k rozkladu C₃S na C₂S a volné vápno. Zchlazením se zamezuje také přeměna β-C₂S (larnit) na γ-C₂S (calcio-olivín), vedoucí k samovolnému rozpadu slínku, a je umožněn vznik amorfni fáze, kde je rozpuštěno MgO. [4]



Obr. 3: Schéma přeměny surovinové moučky na slínek v závislosti na teplotě [10]

2.1.5 Mineralogické složení slínku

V portlandském slínku se nachází až několik desítek minerálů, z nichž nejdůležitější jsou C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF a jejich polymorfy. Mezi hlavní složky tvoří C_3A a C_4AF , dále ve slínku můžeme nalézt zbytky nezreagovaného CaO , skelnou fázi, periklas (MgO) a alkalické sírany. Obsahové zastoupení jednotlivých složek je uvedeno v tab. 2. [11]

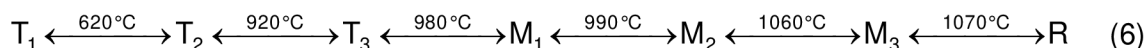
Tab. 2: Kvantitativní zastoupení slínkových minerálů ve slínku [4]

Fáze	Obsah [hmot. %]
C_3S	35–65
C_2S	10–45
Světlá spojovací hmota (C_4AF + sklo s oxidy Fe)	4–20
Tmavá spojovací hmota (C_3A + bezbarvé sklo)	3–15
Volné vápno	<2
Periklas	<6

2.1.5.1 Trikalcium silikát

Dominantní fází portlandského slínku je alit, který objevil v roce 1887 Le Chatelier a popsal jeho vlastnosti pomocí optické mikroskopie. Později došlo k identifikaci reversibilních fázových transformací za využití vysokoteplotní rentgenové difraktometrie, termické analýzy

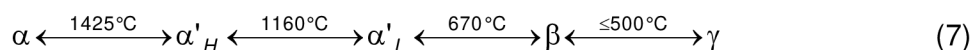
a vysokoteplotní optické mikroskopie. Dané přeměny nastávají během zahřívání čistého alitu a jejich posloupnost i s transformačními teplotami je uvedena v rovnici 6, kde T značí triklinickou, M monoklinickou a R trigonální krystalovou strukturu. [11]



Jedná-li se o chemicky čistý C_3S pak v laboratorních podmínkách je stabilní modifikace T_1 . V průmyslových slíncích se v důsledku přítomnosti vedlejších oxidů objevují modifikace M_1 a M_3 či jejich kombinace. V malém množství se nachází i modifikace T_2 . Krystalovou strukturou trikalciium silikát odpovídá přírodnímu minerálu hatruritu. [11, 12]

2.1.5.2 Dikalciium silikát

U belitu je známo pět polymorfních modifikací. Konkrétně se jedná o α polymorf, který má hexagonální strukturu, α'_H , α'_L a γ mající ortorombickou strukturu a β polymorf s monoklinickou strukturou. Vysokoteplotní modifikace se za laboratorní teploty vyskytují pouze v případě, že jsou stabilizovány cizími ionty. Jednotlivé transformace belitu nastávající při chlazení z teplot nad 1425°C jsou uvedeny v rovnici 7. [11]



V průmyslovém slínku lze nalézt všech pět modifikací. Nejčastěji vyskytující se transformací je metastabilní $\beta\text{-C}_2\text{S}$, která se stabilizuje tuhými roztoky a rychlým chlazením, aby nedocházelo k přeměně na nežádoucí $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, jenž je v kontaktu s vodou při povrchovém tlaku inertní. Proto $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ postrádá pojivové vlastnosti. [13, 14]

Belit se v portlandském slínku vyskytuje za přítomnosti 4 až 6 % nečistot, které tvoří převážně oxidy Al a Fe. [11]

2.1.5.3 Trikalciiumaluminát

Tmavá část mezerní hmoty slínku je tvořena fází C_3A , která se v něm nachází ve třech modifikacích a to kubické, ortorombické a monoklinické. Jednotlivé transformace viz tab. 3 jsou ovlivněny obsahem alkálií, zejména sodíkem. Obecný vzorec lze vyjádřit ve tvaru $\text{Na}_{2x}\text{Ca}_{3-x}\text{Al}_2\text{O}_6$. Kubická struktura se vyskytuje například u čistého trikalciiumaluminátu.

Pro výrobu síranovzdorných cementů se využívá slínek s nižším obsahem fáze C_3A oproti běžným portlandským slínkům. Nízký obsah trikalciiumaluminátu znamená nízký obsah hliníku, a to vede k omezení tvorby ettringitu a monosulfátu. [11]

Tab. 3: Přehled modifikací trikalciiumaluminátu [11]

Obsah Na_2O [%]	Hodnota „x“ ve vzorci	Označení	Krystalová soustava
0–1,0	0–0,04	C_I	kubická
1,0–2,4	0,04–0,10	C_{II}	kubická
2,4–3,7	0,10–0,16	C_{II+O}	–
3,7–4,6	0,16–0,20	O	ortorombická
4,6–5,7	0,20–0,25	M	monoklinická

2.1.5.4 Mayenit

Mayenit je minerál s označením $C_{12}A_7$ a vyskytuje se hlavně ve slíncích určených pro výrobu rychle tuhoucích cementů. Bývá přítomen i jako přechodná fáze v běžných portlandských slíncích při výpalu. [11]

2.1.5.5 Ferritová fáze

Ferrit nebo také brownmillerit poprvé definoval Törnebohm, lze ho popsat vzorcem $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$ případně C_4AF . Daná fáze odpovídá tuhému roztoku $\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_5$, kde x je v rozsahu hodnot 0–70. Složení ve tvaru C_6AF_2 se vyskytuje ve slínku pro tvorbu síranovzdorných cementů. [11, 15]

Bílý cement má nízký obsah minerálu C_4AF , tudíž se v něm vyskytuje pouze malé množství Fe_2O_3 , a to je příčinou jeho zbarvení.

2.1.5.6 Volné vápno

Ke vzniku volného vápna dochází při rozkladu karbonátů. Cílem je dosáhnout jeho co nejnižšího obsahu v nezreagované podobě ve slínku, protože při zastoupení vyšším než 2 % může dojít k tzv. vápenatému rozpínání, které je příčinou poruch ztvrdlého cementového tmelu. Relativně nízké teploty, stupeň sycení vápna vyšší než 100 a krátké doby výpalu vedou k růstu množství nezreagovaného CaO ve slínku. [11, 13, 16]

2.1.5.7 Periklas

Zdrojem oxidu hořečnatého ve slínku je ve vápenci přítomný MgCO_3 , při jehož určitém obsahu v surovinové moučce dochází během tepelného zpracování ke tvorbě tzv. mrtvě vypáleného periklasu, který velmi zvolna reaguje s vodou na $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (brucit). Reakce vede ke zvýšení objemu a platí, že je tím pomalejší, čím vyšší je teplota výpalu. Může tedy dojít k značným lokálním prnutím v betonu až jeho destrukci klidně i po několika letech. [6, 13]

2.1.5.8 Síraný

Ve strukturách všech slínkových minerálů se mohou objevovat síranové ionty. V portlandském slínku je převážné množství síranů rozpustných ve vodě, což je důvod, proč jsou zdrojem síranových iontů pro vznik jiných minerálů při hydrataci. Tvoří se například ettringit. Mohou být příčinou síranové degradace. [11]

2.2 Metody pro stanovení fázového složení portlandského slínku

Existuje více způsobů stanovení fázového složení portlandského slínku. Lze využít optickou mikroskopii, jejíž výhodou je její relativní jednoduchost, snadná přístupnost přístrojového vybavení, automatizování měření a samozřejmě také názornost pomocí zrakového vjemu a skutečnost, že daná metoda poskytuje detailní informace o mikrostruktuře. Nevýhodou ale může být špatné rozlišení mezerní vrstvy, tedy C_3A a C_4AF fáze, z důvodu že jejich zrna nemají jasně definována hranice zrn. Tyto minerály lze lépe stanovit pomocí rentgenové difrakční analýzy, která také umožňuje pomocí vnitřního standardu detekovat množství amorfni fáze. Nevýhodou difrakční metody je kvantifikování fází C_3S a C_2S s menší přesností, než můžeme dosáhnout díky optické mikroskopii. Z důvodu polymorfního chování těchto fází může nastat situace, že zvolený strukturní model nebude zcela odpovídat naměřené křivce. [17, 18, 19]

2.2.1 Výpočet potenciálního fázového složení slínku podle Bogue

Pomocí rentgenové fluorescenční spektrometrie (XRF) získáme hmotnostní procentuální zastoupení oxidů obsažených v portlandském slínku, jako jsou například CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , SO_3 a další. Z výpočtu, který navrhl Bogue vypočítáme fáze C_3S , C_2S , C_3A a C_4AF . Jeho výpočet vychází z několika předpokladů. Jako první musíme uvažovat, že se jedná o čistý systém $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bez dalších příměsí. Dále se zanedbává obsah

skelné fáze ve slínku a předpokládáme vznik čtyř pevných fází v čisté formě bez rozkladu C_3S a bez přítomnosti vzájemných pevných roztoků. Důležité pro výpočet je znát složení jednotlivých fází viz tab. 4, poté si neznámé hmotnostní zlomky fází můžeme označit písmeny x, y, z, v .

Tab. 4: Složení slínekových minerálů udané v hmot. %

Oxid	C_3S (x)	C_2S (y)	C_3A (z)	C_4AF (v)
CaO	73,7	65,1	62,3	46,2
SiO ₂	26,3	34,9	–	–
Al ₂ O ₃	–	–	37,7	21,0
Fe ₂ O ₃	–	–	–	32,8

Obsah složek v jednotlivých fázích musí být roven hmotnostním procentům těchto složek ve slínku viz rovnice 8.

$$\begin{aligned}
 \% \text{CaO} &= 73,7 \cdot x + 65,1 \cdot y + 62,3 \cdot z + 46,2 \cdot v \\
 \% \text{SiO}_2 &= 26,3 \cdot x + 34,9 \cdot y \\
 \% \text{Al}_2\text{O}_3 &= 37,7 \cdot z + 21,0 \cdot v \\
 \% \text{Fe}_2\text{O}_3 &= 32,8 \cdot v
 \end{aligned} \tag{8}$$

Pro jednotlivé fáze pak řešením dané soustavy rovnic získáme vztahy viz rovnice 9. Po dosažení hmotnostního procentuálního zastoupení oxidů zjištěného pomocí rentgenového fluorescenčního spektrometru budeme znát potenciální fázové složení slínku, které se ale odlišuje od reálného složení. [4]

$$\begin{aligned}
 \% C_2S &= 8,60 \% \text{SiO}_2 + 5,07 \% \text{Al}_2\text{O}_3 + 1,08 \% \text{Fe}_2\text{O}_3 - 3,07 \% \text{CaO} \\
 \% C_3S &= 4,07 \% \text{CaO} - 7,60 \% \text{SiO}_2 - 6,72 \% \text{Al}_2\text{O}_3 - 1,43 \% \text{Fe}_2\text{O}_3 \\
 \% C_3A &= 2,65 \% \text{Al}_2\text{O}_3 - 1,69 \% \text{Fe}_2\text{O}_3 \\
 \% C_4AF &= 3,04 \% \text{Fe}_2\text{O}_3
 \end{aligned} \tag{9}$$

2.2.2 Rentgenová difrakční analýza

Pomocí rentgenové difrakční analýzy (XRD) lze stanovit krystalické fáze C_3S , C_2S , C_3A a C_4AF , CaO, MgO, Ca(OH)₂, K₂SO₄, CaSO₄. Výsledkem měření je vždy difraktogram složený z difrakčních linií v různé úhlové oblasti o rozdílné intenzitě. Pomocí databází obsahujících difrakční snímky jednotlivých fází pak porovnáváme námi naměřený difraktogram s jednotlivými snímky z knihoven. Nalezneme-li shodu všech linií dané složky v liniích vzorku jak v poloze, tak v relativní intenzitě, lze usoudit, že se složka ve vzorku nachází. Její množství pak určíme z intenzity linií pomocí Rietveldovy metody kvantitativní fázové analýzy, která spočívá v porovnání ideální struktury s měřeným vzorkem pomocí změny strukturních parametrů. Jedná se o fitování založeném na metodě nejmenších čtverců s cílem minimalizování rozdílů. Rentgenová difrakční analýza umožňuje i stanovení amorfního podílu pomocí vnitřního standardu, který musí splňovat určité podmínky. Standard musí být stoprocentně krystalický, musíme znát jeho množství a neměl by překrývat difrakční linie analyzovaného vzorku. Nejčastěji používané standardy jsou CaF₂, CeO₂ a ZnO. Jejich hmotnostní absorpční koeficient μ_s musí být blízký koeficientu zkoumané fáze μ_j , pak získáme vztahy uvedené v rovnicích 10 a 11. Za předpokladu, že $\rho_s \approx \rho_j$ lze sestavit kalibrační křivku (viz rovnice 12), ze které je patrné, že poměr intenzit neznámé a zjišťované fáze je přímo úměrný poměru hmotnostních zlomků. Analýzou uměle připravených směsí se

známým obsahem zkoumané látky můžeme zjistit hodnotu konstanty K . Jestliže přidáváme konstantní množství standardu, pak x_s je také konstantní a kalibrační graf bude odpovídat závislosti x_j na $\frac{I_j}{I_s}$. [5, 20, 21]

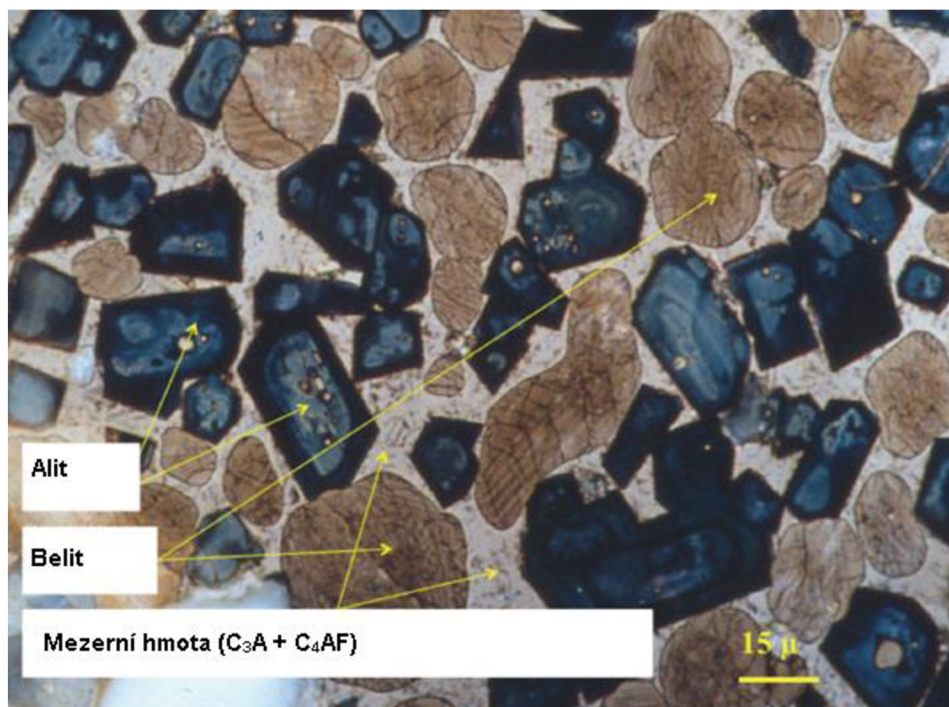
$$I_j = \frac{K_j \cdot x_j}{\mu_j \cdot \rho_j}; I_s = \frac{K_s \cdot x_s}{\mu_s \cdot \rho_s} \quad (10)$$

$$\frac{I_j}{I_s} = \frac{K_j}{K_s} \cdot \frac{x_j}{x_s} \cdot \frac{\rho_j}{\rho_s} \quad (11)$$

$$\frac{I_j}{I_s} = K \cdot \frac{x_j}{x_s} \quad (12)$$

2.2.3 Stanovení kvantitativního fázového složení slíneků a cementů metodami optické mikroskopie

Optická mikroskopie nám umožňuje stanovení obsahu slínkových minerálů C_3S a C_2S , mezerní hmoty a případně volného vápna. Alit a belit viz obr. 4 tvoří velká zrna obklopená mezerní hmotou skládající se z ostatních složek vyskytujících se ve slínku. Alit se nachází v podobě krystalků protáhlého šestiúhelníkového průřezu a zbarven bývá v naleptaném nábrusu modrozeleně. Belit tvoří allotriomorfní až kulovitá zrna žlutohnědé barvy, jež mají tendenci formovat samostatné shluky. Světlou mezerní hmotu slínku lze snadno rozlišit, protože u ní nedochází k zbarvení. Případné vyskytující se volné vápno se nachází v podobě shluku izomerických až kulovitých zrn oranžové nebo zelené barvy. V nábrusu bývá často pozorováno také určité množství temně šedých až černých vzduchových pórů větších či menších. [22]



Obr. 4: Snímek z optického mikroskopu portlandského slínku [23]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité suroviny a chemikálie

Slínek

Řešený slínek v této práci byl dodán z cementárny Horné Srnie (Cemmac a. s.), přičemž byly odebrány dva vzorky. První byl odebrán hned za pecí na chladícím roštu (v tabulkách dále jako – pec) a druhý před mlýnem, než byl smíchán se sádrovcem (v tabulkách dále jako – mlýn). Vzorky byly v podobě kuliček viz obr. 5A. Ke slínku byly poskytnuty i výsledky z rentgenové fluorescenční spektrometrie viz tab. 5 a rentgenové difrakční analýzy viz tab. 6 pořízené přímo v cementárně.

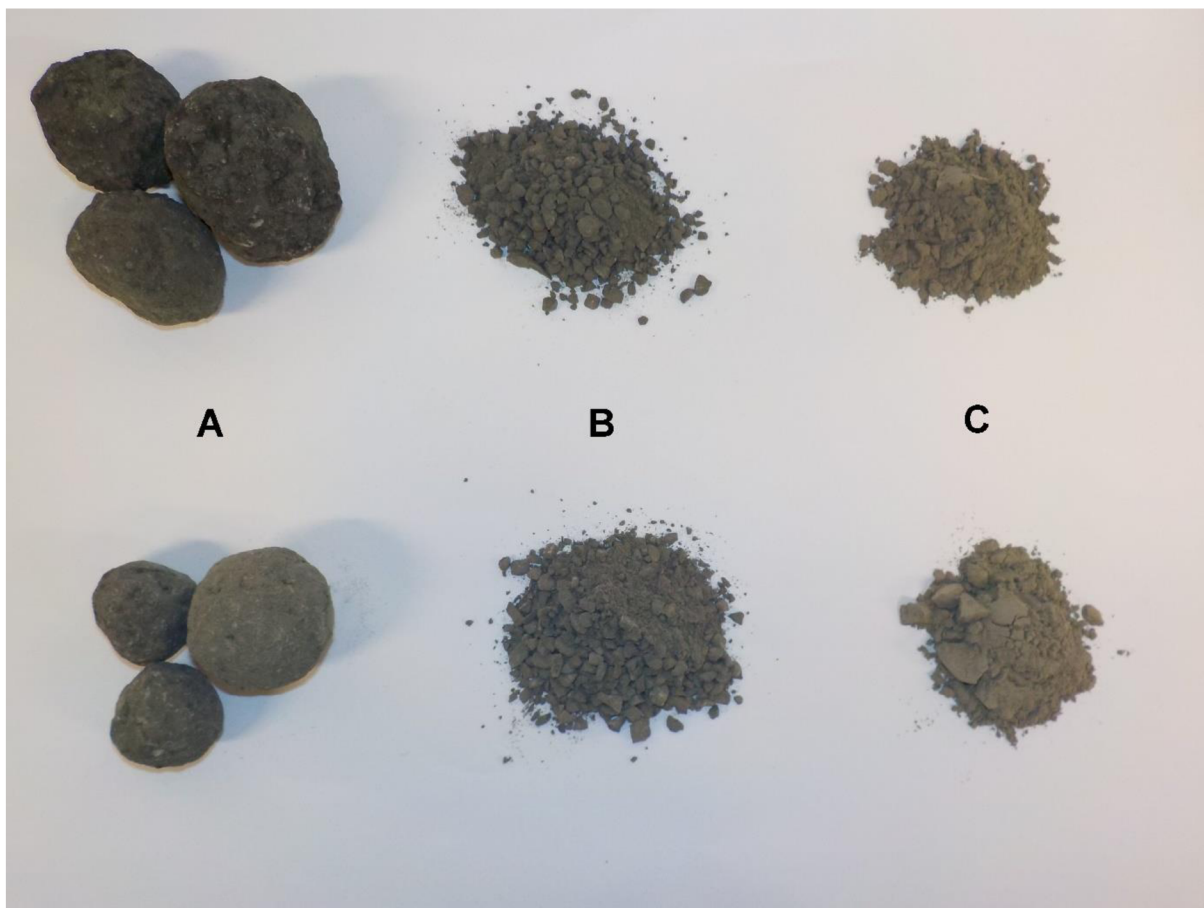
Tab. 5: Výsledky z XRF

Slínek [hmot. %]	mlýn	pec
CaO	64,9108	65,4646
SiO ₂	21,0069	20,9200
Al ₂ O ₃	4,9225	4,6895
Fe ₂ O ₃	3,4818	3,4136
MgO	1,6516	1,5729
Na ₂ O	0,0708	0,0692
K ₂ O	0,8539	1,0582
SO ₃	0,4050	0,7963
TiO ₂	0,2006	0,1974
P ₂ O ₅	0,2304	0,2170
Cl	0,0149	0,0135

Tab. 6: Výsledky z XRD

Slínek [hmot. %]	mlýn	pec
CaO	0,4040	2,5920
Ca(OH) ₂	1,0500	0,4100
MgO	0,4690	0,5150
K ₂ SO ₄	0,4950	0,4300
C ₄ AF	13,0440	10,9650
C ₂ S	8,0480	11,1770
C ₃ S	71,7170	67,2870
C ₃ A celková	4,1390	5,8400
C ₃ A kub.	0,7520	0,9560
C ₃ A ort.	3,3860	4,8850

Pro rentgenovou difrakční analýzu byl slínek dále zpracováván v laboratorním čelistovém drtiči viz obr. 5B a následně po homogenizaci byl pomlet v laboratorním vibračním mlýnu viz obr. 5C. Mletí ve vibračním mlýnu probíhalo po dobu 20 sekund a produkt byl poté prosíván přes síto o velikosti 0,063 mm. Částice slínku, které sítem neprošly, byly opět pomlety a prosety. Výsledný slínek byl uschován v prachovnicích, tak aby byl zamezen přístup vlhkého vzduchu.



Obr. 5: Slínek z Horné Srnie, nahoře vzorek odebrán za pecí a dole vzorek odebrán před mlýnem, A – dodání, B – po drcení, C – po vibračním mlýně

Standard CaF_2

Pro stanovení amorfního podílu ve vzorku pomocí vnitřního standardu byl jako standard používán fluorid vápenatý v p. a. čistotě. Vzorky slínku byly připraveny s obsahem CaF_2 od 10 hmot. % do 50 hmot. %.

Chemikálie pro optickou mikroskopii

Další chemikálie využívané při přípravě vzorků pro optickou mikroskopii:

- epoxidová pryskyřice – Epoxy 520 na bázi Bisfenolu A
- tvrdidlo P11
- kyselina octová

3.2 Příprava vzorků

3.2.1 Rentgenová difrakční analýza

Pro rentgenovou difrakční analýzu bylo do nosičů vzorků připraveno od každého slínku po jednom vzorku, který obsahoval pouze čistý slínek. Dále bylo pro metodu vnitřního standardu na analytických vahách odváženo vždy přibližně po jednom gramu slínku a k němu příslušné množství standardu CaF_2 . Směs byla vždy zhomogenizována v achátové třecí misce a poté vložena do nosiče vzorku. Tímto způsobem bylo připraveno od každého slínku pět vzorků,

kteře obsahovaly vřdy slínek a standard CaF₂ v zastoupení cca od 10 hmot. % do 50 hmot.% viz tab. 7. Vzorky se slínkem odebraným hned za pecí byly značeny písmenem P a vzorky se slínkem odebraným před mlýnem byly značeny písmenem M.

Tab. 7: Hmotnostní procentuální zastoupení CaF₂ ve vzorcích

Vzorek	w [hmot. %]
P 10 %	9,9817
P 20 %	19,8392
P 30 %	30,1303
P 40 %	40,0228
P 50 %	50,0424
M 10 %	10,1137
M 20 %	19,8846
M 30 %	30,0251
M 40 %	39,9916
M 50 %	50,0075

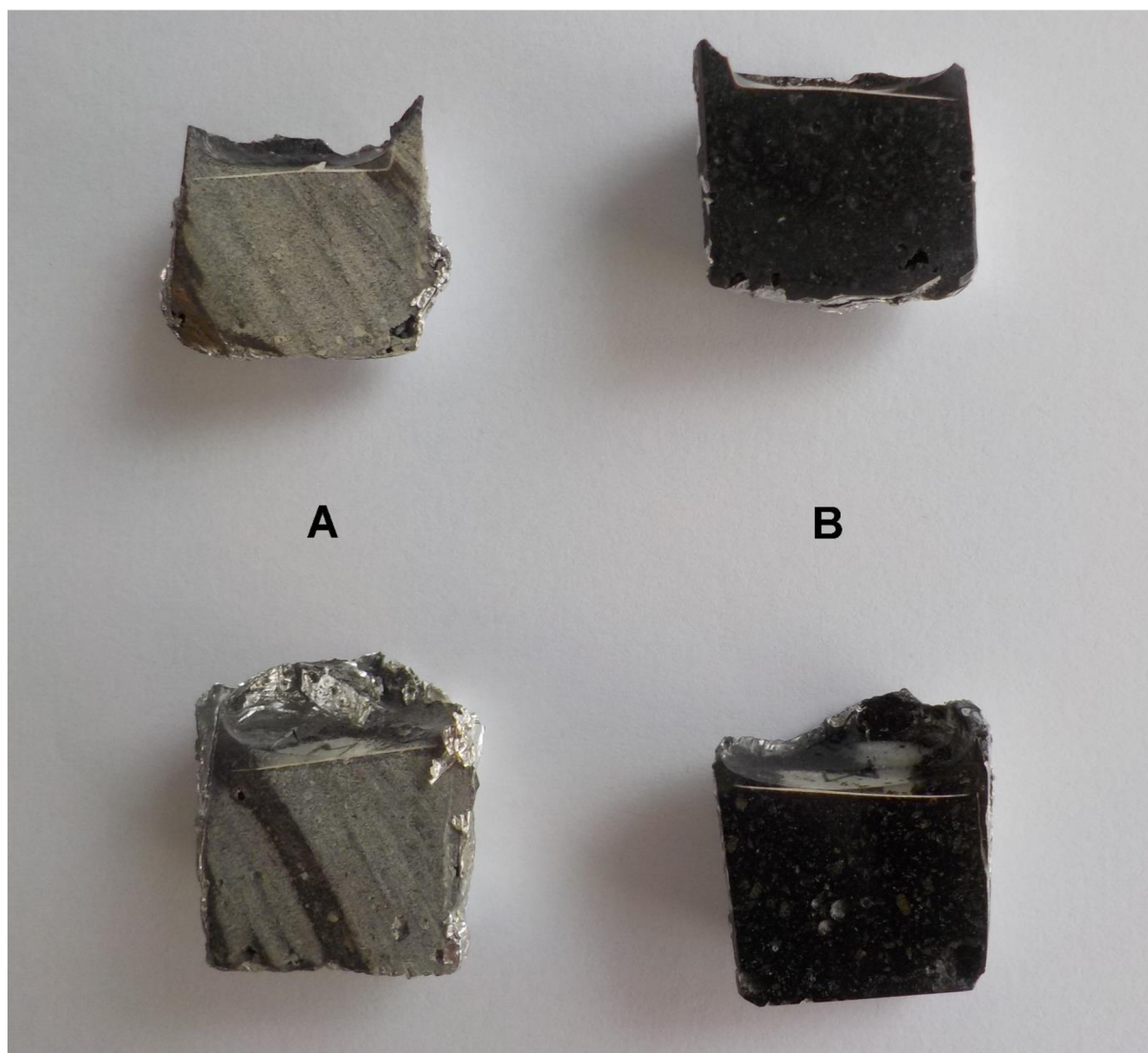
3.2.2 Optická mikroskopie

Při přípravě vzorku pro optickou mikroskopii byla nejprve kulička slínku pomleta v laboratorním vibračním mlýnu. Dále proběhlo prosívání přes síto o velikosti 1,25 mm. Částice slínku, které sítem neprošly, byly opět pomlety a prosety. Poté byla ze slínku odsáta frakce menší než 0,063 mm pomocí síta a prosévacího zařízení Alpine, které pracovalo po dobu cca osm minut. Slínek byl následně promíchán s pryskyřicí a tvrdidlem v předem připravených nádobách z alobalu. Na jeden mililitr pryskyřice připadly tři kapky tvrdidla. Nakonec na horní část vzorku byl směsí pryskyřice s tvrdidlem zalit kousek papírku s popisem, o jaký slínek se jedná. Vytvrzení vzorků probíhalo do dalšího dne, tedy cca 24 hodin.

Následující den byly vzorky vertikálně rozříznuty na dvě poloviny na pile viz obr. 6A a byly broušeny na SiC brusných papírech od hrubšího po jemnější. Nejprve broušení probíhalo pod vodou na kotouči s jemností P 220 a poté na P 800. Dále byly vzorky broušeny pod ethanolem na papíru P 4000. Zrnitost kotoučů udávající měrnou velikost zrna je uvedena v tabulce 8. Po osušení vzorků na čistém kusu plátna byly vyleštěny pomocí diamantové pasty a byly umyty ethanolem. Po opětovném osušení vzorků na závěr proběhlo jejich leptání parami kyseliny octové po dobu cca 1–2 sekundy. Vzorky byly leptány na plátně, které překrývalo sklenici s kyselinou octovou.

Tab. 8: Zrnitost použitých brusných papírů [24]

FEPA P	Zrnitost [μm]
220	68
800	22
4000	5



Obr. 6: Vzorky pro optickou mikroskopii, nahoře vzorek se slínkem odebraným za pecí, dole vzorek se slínkem odebraným před mlýnem, A – nepracovaný, B – leštěný nábrus

3.3 Popis aplikovaných metod

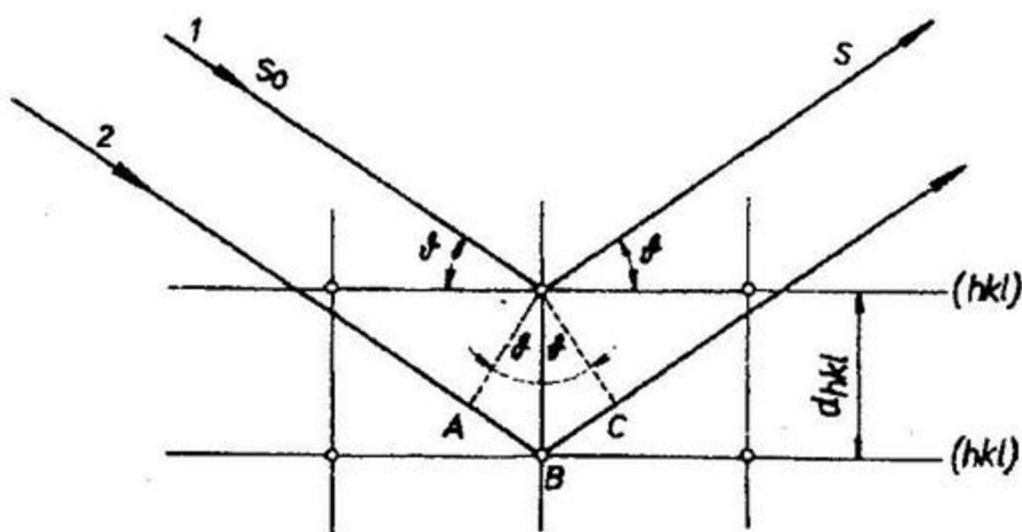
3.3.1 Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF)

Při ozáření vzorku primárním rentgenovým zářením z rentgenové lampy vzorek emituje sekundární rentgenové záření, které pomocí rentgenové fluorescenční spektrometrie měříme a vyhodnocujeme. Z vlnových délek charakteristických čar ve spektru za využití tabulek lze určit druh přítomných prvků a z intenzity čar můžeme zjistit jejich procentuální zastoupení. Při emisi fluorescenčního záření dochází k jeho částečné reabsorpci vzorkem, proto intenzita fluorescenčního záření není lineárně závislá na koncentraci stanovovaného prvku. Platí, že čím těžší atomy vzorek obsahuje, tím je absorpce větší. Intenzita fluorescenčního záření je také silně závislá na matici vzorku. Tento jev se nazývá maticí efekt, což znamená, že stejný atom může emitovat rozdílnou intenzitu v závislosti na druhu matrice, v které se nachází. K odstranění daných chyb lze využít různé metody. Používá se například kalibrační křivka se standardy či zředění vzorku i standardů, čímž se docílí snížení vlivu matrice. V případě, že je přístroj spojen s počítačem, jenž slouží k vyhodnocení analýzy, se vliv interferujících prvků odstraňuje pomocí matematické cesty. [25, 26]

3.3.2 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Metoda je založena na difrakci monochromatického rentgenového záření dopadajícího na krystal, která bývá interpretována také jako reflexe na souboru rovin hkl viz obr. 7. K tomuto jevu dochází, pokud je splněna Braggova podmínka viz rovnice 13, kde n je celé číslo a jedná se o řád difrakce, λ je vlnová délka rentgenového záření, d_{hkl} je vzdálenost dvou sousedních rovin v krystalu a ϑ je úhel difrakce rentgenového záření. Při práškové difraktografické analýze se nejčastěji využívá Bragg-Brentanovo uspořádání. Výstupem je difraktogram, křivka udávající závislost intenzity difraktovaného záření na difrakčním úhlu 2ϑ . Studium získaného difrakčního záznamu pak umožňuje zpětně přiřadit krystalické složení vzorku, kvantitativní zastoupení jednotlivých fází a také může napovědět bližší informace o mikrostruktuře. [18, 22, 27]

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \vartheta \quad (13)$$



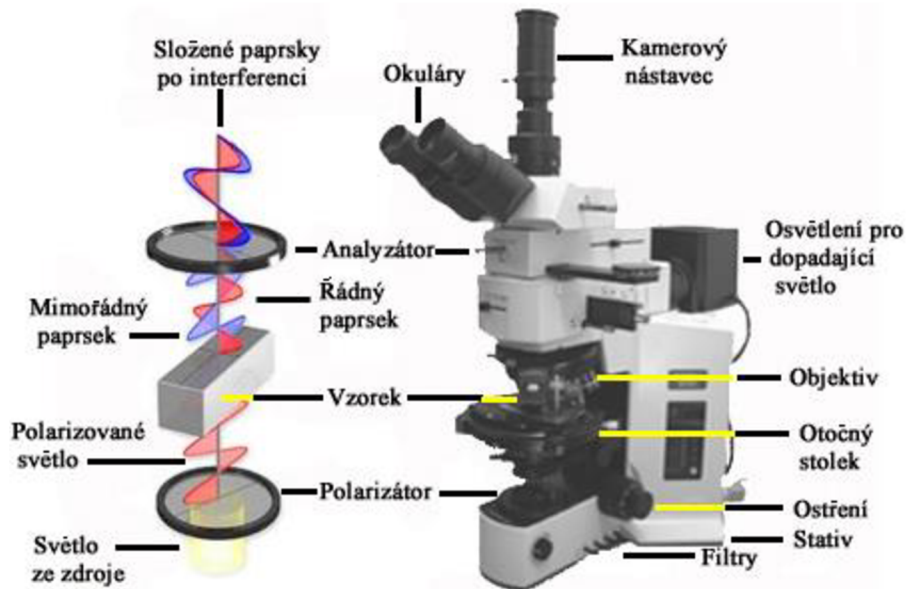
Obr. 7: Difrakce rentgenových paprsků [27]

Pro práškovou rentgenografii se jako zdroje záření používají nejčastěji rentgenové lampy. V případě difraktografického měření jde o rentgenku s čárovým ohniskem. Vlnová délka záření je ovlivněna materiálem anody, která je nejčastěji vyrobena z mědi, ale může být i z jiných kovů, například Co, Fe, Ag. [18]

3.3.3 Optická mikroskopie

Optickou mikroskopii lze využít například ke studiu krystalů a stanovení jejich optických vlastností, jenž umožňují krystaly identifikovat a vypovídají o jejich mikrostruktuře a textuře. Ke stanovení krystalových fází se využívá polarizační mikroskop, který pracuje na principu zobrazení pomocí čoček. Vzorek bývá osvětlen prostřednictvím osvětlovacího systému, který se skládá z kondenzoru a zdroje světla. Zdrojem světla může být žárovka, výbojka nebo speciální mikroskopická lampa například bodová či uhlíková oblouková. Osvětlení bývá upraveno pomocí kondenzoru, který zajišťuje soustředění hlavní části zařízení na pozorovací oblast. Kondenzor má dvě části, polní a aperturní soustavu, kdy aperturní vymezuje sbíhavost svazku osvětlení s příslušejícími clonami a polní určuje pole osvětlení. Světelný svazek je díky kondenzoru upraven pro objektiv tak, aby byl využit maximální aperturní úhel. Pomocí zobrazovací soustavy umístěné v tubusu je prošlé nebo odražené světlo zpracováno a následně je získán skutečný obraz. Zobrazovací soustava se skládá z objektivu

s okulárem. Objektiv je složen ze soustavy čoček s krátkou ohniskovou vzdáleností nacházející se blízko vzorku. Pomocí něj dochází k získání reálného obrazu v místě přední ohniskové roviny okuláru, kde je možné pozorovat obraz. Polarizační mikroskop obsahuje také polarizátor a analyzátor, které slouží k polarizaci světla a bývají vůči sobě natočeny o 90° . Polarizátor, který polarizuje světlo na vertikální složku se nachází před vzorkem. Na vzorku dochází ke dvojlomu viz obr. 8 a na analyzátoru umístěném před okulárem se světlo polarizuje podruhé. [19, 28, 29, 30]



Obr. 8: Popis částí polarizačního mikroskopu a schéma polarizování paprsku [30]

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Rentgenová fluorescenční spektrometrie

Pomocí prvkového složení získaného z rentgenového fluorescenčního spektrometru bylo vypočteno potenciální fázové složení slínek podle Bogua. Výsledky měření dodané z cementárny Horné Srnie viz tab. 5 byly dosazeny do rovnice 9. Vypočtené fázové složení slínek je uvedeno v tabulce 9. Podle výsledků slínek odebraný za pecí na chladícím roštu obsahoval méně belitu a celitu než slínek odebraný před mlýnem. Naopak u slínku odebraného před mlýnem bylo menší zastoupení alitu. Součtem hmotnostního procentuálního zastoupení jednotlivých slínkových fází nezískáme 100 %, neboť do výpočtu pomocí Bogua se nezahrnují všechny prvky stanovené spektrometrem. Další možné přítomné fáze podle prvkového složení by mohly být, periklas (MgO), volné vápno (CaO) a arkanit (K₂SO₄). Ostatní stanovené prvky mohou tvořit se slínkovými fázemi tuhé roztoky a stabilizovat jejich krystalické mřížky, jako je tomu například u C₃A – kubická a ortorombická struktura.

Tab. 9: Potenciální fázové složení slínek podle Bogua

Slínek [hmot. %]	mlýn	pec
C ₂ S	10,1007	6,3974
C ₃ S	66,4761	71,0549
C ₃ A	7,1606	6,6582
C ₄ AF	10,5845	10,3772
Celkem	94,3220	94,4876

4.2 Rentgenová difrakční analýza

Pomocí rentgenové difrakční analýzy s využitím Rietveldovy metody bylo získáno fázové složení slínek uvedené v tab. 10. K těmto vzorkům nebyl přidáván vnitřní standard, proto nebyl vyhodnocován amorfní podíl.

Tab. 10: Fázové složení slínek stanovené pomocí XRD

Slínek [hmot. %]	mlýn	pec
C ₂ S	9,1	9,9
C ₃ S	75,9	73,8
C ₃ A kub.	1,1	1,6
C ₃ A ort.	0,9	1,1
C ₄ AF	12,5	12,0
CaO	0,4	1,6

Dále bylo touto metodou pomocí dvou způsobů stanoveno fázové složení slínek společně s amorfním podílem. První způsob byl výpočet z výsledků rentgenové difrakční analýzy slínek s 20% přidavkem standardu (dále jako – výpočet z 20% S). Obecně se tento postup stanovení využívá ve větší míře, než stanovování podle kalibrační křivky. Je to dáno hlavně tím, že se nemusí připravovat celá série vzorků, tudíž je stanovení rychlejší. Na druhou stranu, je tento způsob stanovení více náchylný k větším odchýlkám. Výsledky získané dopočtem z 20% S jsou uvedeny v tab. 11.

Druhý způsob spočíval v sestavení kalibračních křivek z výsledků rentgenové difrakční analýzy slínek s 10% až 50% přidavkem standardu viz tab. 12, 13. Jednotlivé body byly propojeny lineární spojnicí trendu a u každé křivky byla zobrazena rovnice regrese viz obr. 9 a obr. 10. Poté dosazením do rovnic regrese za x číslo nula bylo získáno hmotnostní

procentuální zastoupení každé fáze při nulovém obsahu standardu. Složení je uvedeno v tab. 14, odchylky byly stanoveny z faktoru spolehlivosti R^2 uvedeném vždy pod danou rovnicí regrese. Z výsledků je patrné, že u některých krystalických fází je téměř 100% odchylka. Je to v případě stanovení belitu u vzorku slínku odebraného za pecí, kde hodnota spolehlivosti vychází 0,0009. Takto velká chyba je nejspíše způsobena nesprávným stanovením belitu u vzorku P 10 %, kde byl jeho hmotností podíl určen pouze na 6,4 hmot. %. Obecně by mělo platit, že se zvyšujícím se přidavkem standardu by měly jednotlivé hmotnostní podíly fází klesat a naopak. Právě v tomto případě to ale u vzorku P 10 % neplatí. Další fáze, u kterých se vyskytuje malá spolehlivost stanovení, jsou C_3A fáze a volné vápno. Zde je velká odchylka nejspíše způsobená malým množstvím zastoupené fáze. I XRD analýza má své detekční limity, které se mohou pohybovat až do jednotek procent v závislosti na překryvu difrakčních maxim a intenzitě sekundárního záření. Na obrázku 11 je uveden příklad dekonvoluce difrakčních maxim u vzorku slínku odebraného před mlýnem. Nejvýraznější difrakční maxima má fáze alitu. Z obrázku je patrné, že u většiny fází dochází k překryvům difrakčních maxim. To samozřejmě ztěžuje výpočet kvantitativního zastoupení slínkových minerálů při stanovení pomocí Rietveldovy metody. Nejvíce dochází k překryvům u fází C_2S , C_3A ort. a C_3A kub.

Tab. 11: Výpočet zastoupení slínkových fází z 20% S

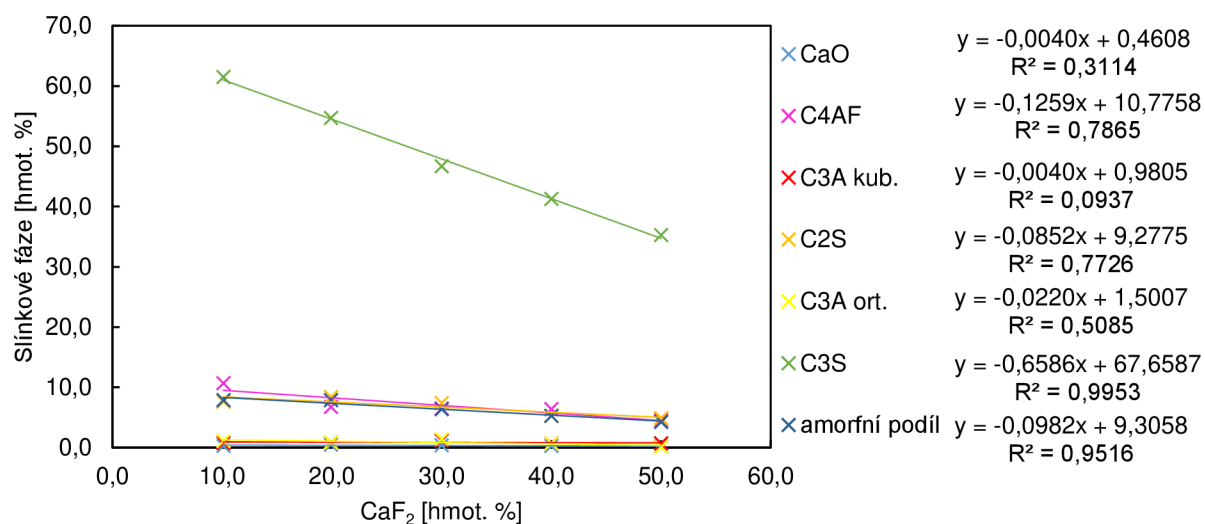
Slínek [hmot. %]	mlýn	pec
C_2S	10,5	11,0
C_3S	68,3	64,6
C_3A kub.	1,1	1,5
C_3A ort.	1,1	1,6
C_4AF	8,5	11,1
CaO	0,6	1,0
amorfni podíl	9,9	9,2

Tab. 12: Zastoupení slínkových fází v závislosti na přidavku standardu (slínek mlýn)

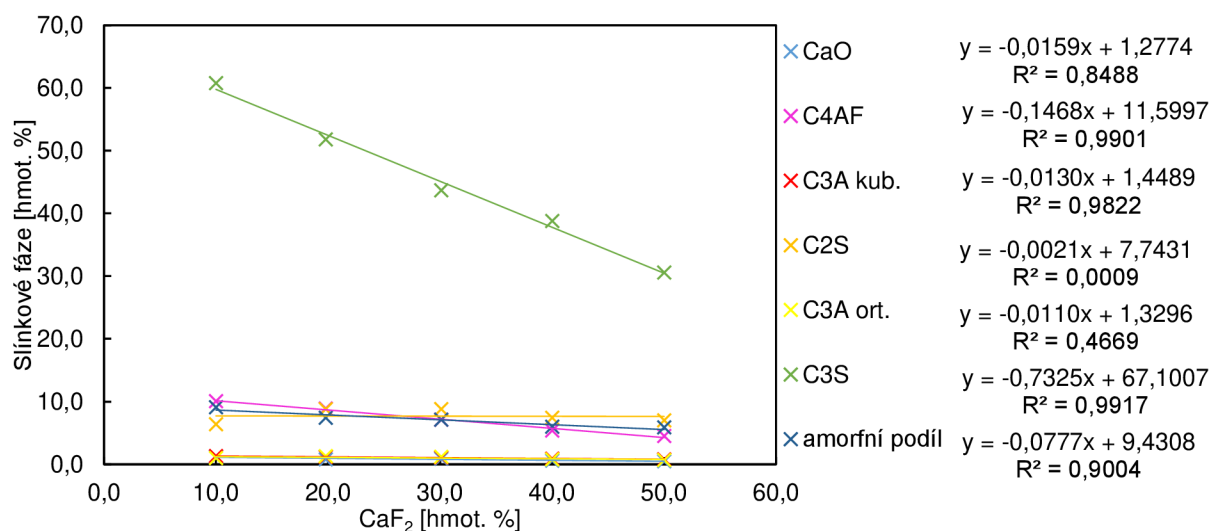
Fáze [hmot. %]	CaF ₂ [hmot. %]				
	10,1	19,9	30,0	40,0	50,0
C_2S	7,6	8,4	7,4	5,3	4,9
C_3S	61,5	54,7	46,7	41,3	35,3
C_3A kub.	0,8	0,9	1,2	0,7	0,7
C_3A ort.	1,1	0,9	1,4	0,7	0,1
C_4AF	10,7	6,8	6,5	6,4	4,6
CaO	0,3	0,5	0,4	0,3	0,2
amorfni podíl	7,9	7,9	6,4	5,3	4,3

Tab. 13: Zastoupení slínkových fází v závislosti na přidavku standardu (slínek pec)

Fáze [hmot. %]	CaF ₂ [hmot. %]				
	10,0	19,8	30,1	40,0	50,0
C_2S	6,4	8,8	8,8	7,4	7,0
C_3S	60,8	51,8	43,7	38,8	30,6
C_3A kub.	1,3	1,2	1,1	0,9	0,8
C_3A ort.	1,0	1,3	1,2	0,8	0,7
C_4AF	10,1	8,9	7,1	5,4	4,5
CaO	1,2	0,8	0,9	0,6	0,5
amorfni podíl	9,1	7,4	7,1	6,0	5,9



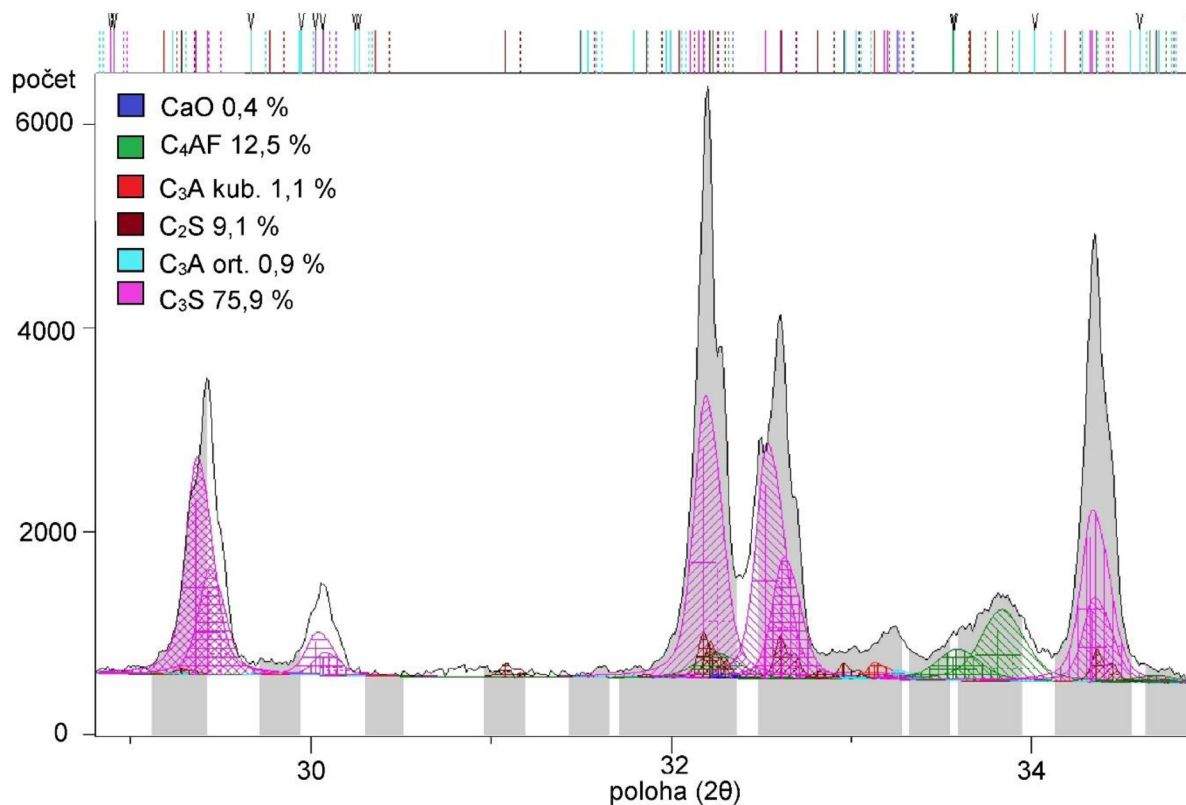
Obr. 9: Závislost zastoupení slínkových fází na přidavku standardu (slínek mlýn)



Obr. 10: Závislost zastoupení slínkových fází na přidavku standardu (slínek pec)

Tab. 14: Fázové složení slínek vypočtené pomocí kalibračních křivek

Slínek [hmot. %]	mlýn	pec
C ₂ S	9,3 ± 2,1	7,7 ± 7,7
C ₃ S	67,7 ± 0,3	67,1 ± 0,6
C ₃ A kub.	1,0 ± 0,9	1,4 ± 0,02
C ₃ A ort.	1,5 ± 0,7	1,3 ± 0,7
C ₄ AF	10,8 ± 2,3	11,6 ± 0,1
CaO	0,5 ± 0,3	1,3 ± 0,2
amorfní podíl	9,3 ± 0,5	9,4 ± 0,9



Obr. 11: Dekonvoluce difrakčních maxim u vzorku slínku odebraného před mlýnem

Tabulky 15 a 16 uvádí porovnání fázového složení slínek získaného různými metodami XRD analýzy. Z výsledků je patrné, že hodnoty fázového složení slínek s amorfním podílem stanovené z 20% S spadají do intervalu hodnot nebo jsou velmi blízké fázovému složení slínek s amorfním podílem určenému pomocí kalibrace. Pouze u některých fází se vyskytuje větší odchylka. Při porovnání výsledků bez stanovení amorfního podílu s výsledky s amorfním podílem je na první pohled zřejmé, že k největším odchylkám dochází při určení alitu a brownmilleritu. Množství alitu je v obou případech nadhodnoceno ve prospěch stanovení bez amorfního podílu. Množství brownmilleritu je také vyšší, než u stanovení s amorfním podílem, ale ne tak výrazně jako je tomu v případě alitu.

Tab. 15: Srovnání způsobů stanovení fázového složení pomocí XRD (slínek mlýn)

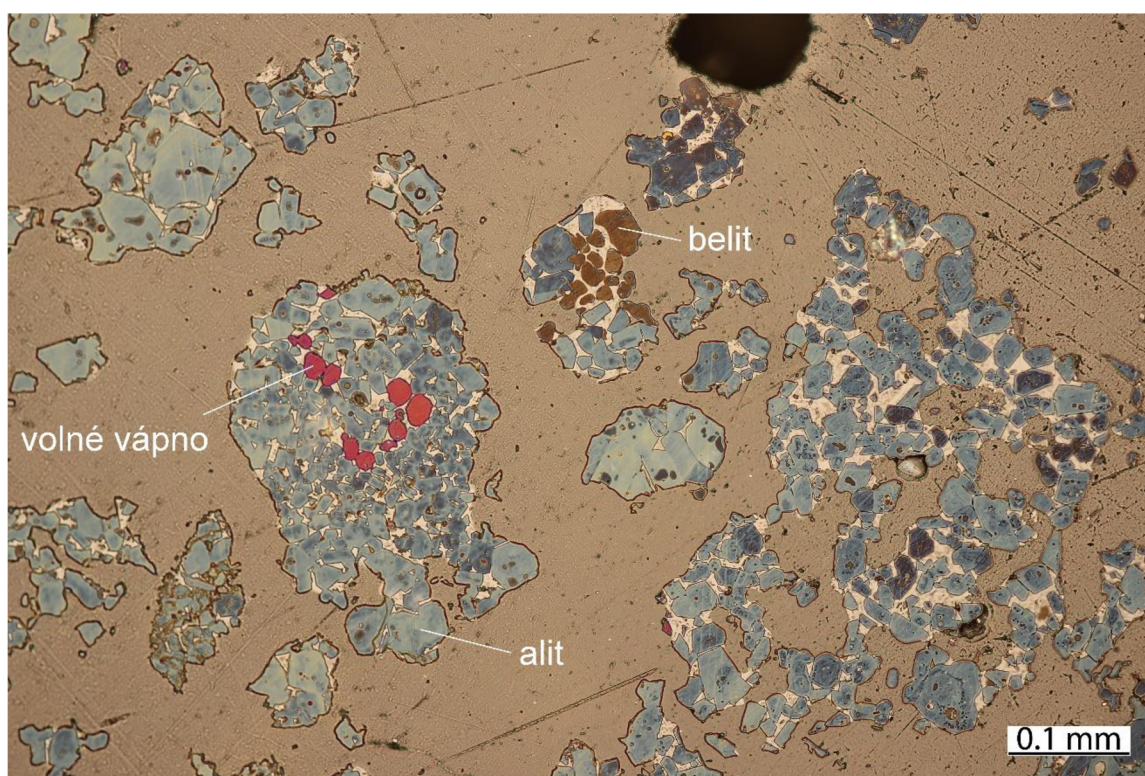
Slínek [hmot. %]	bez amorfního podílu	s amorfním podílem z 20% S	s amorfním podílem kalibrací
C ₂ S	9,1	10,5	9,3 ± 2,1
C ₃ S	75,9	68,3	67,7 ± 0,3
C ₃ A kub.	1,1	1,1	1,0 ± 0,9
C ₃ A ort.	0,9	1,1	1,5 ± 0,7
C ₄ AF	12,5	8,5	10,8 ± 2,3
CaO	0,4	0,6	0,5 ± 0,3
amorfní podíl	–	9,9	9,3 ± 0,5

Tab. 16: Srovnání způsobů stanovení fázového složení pomocí XRD (slínek pec)

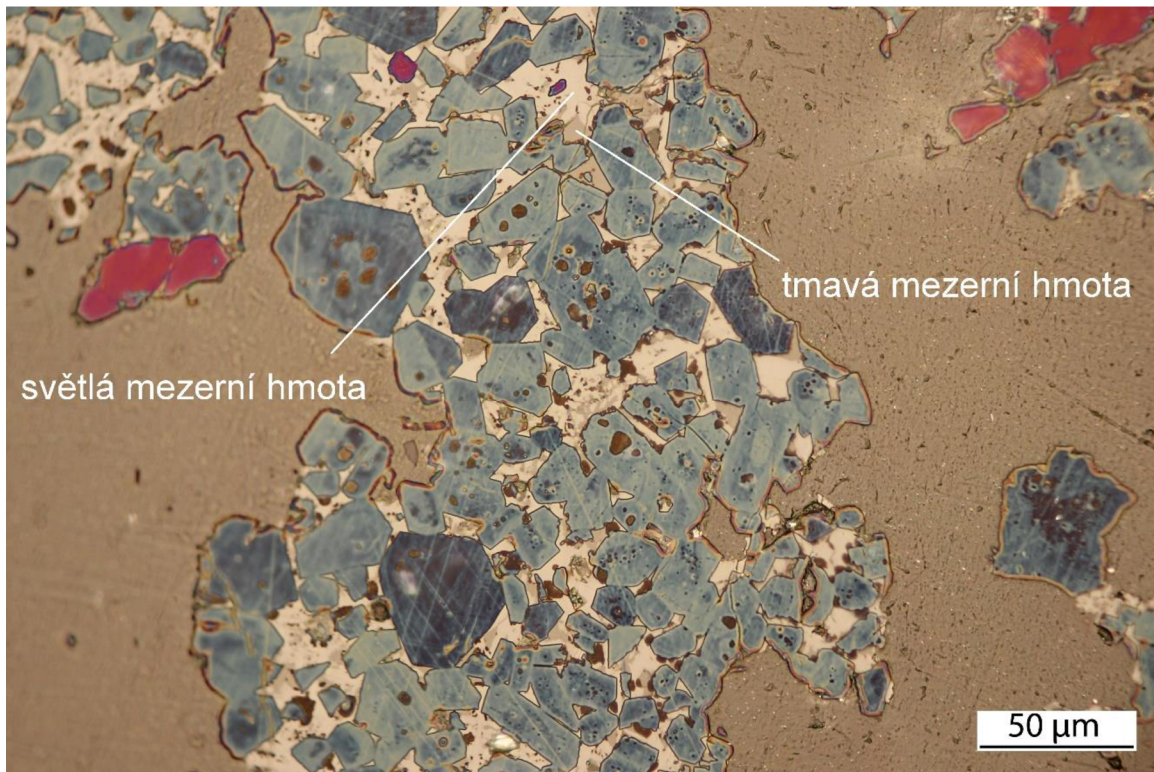
Slínek [hmot. %]	bez amorfního podílu	s amorfním podílem z 20% S	s amorfním podílem kalibrací
C ₂ S	9,9	11,0	7,7 ± 7,7
C ₃ S	73,8	64,6	67,1 ± 0,6
C ₃ A kub.	1,6	1,5	1,4 ± 0,02
C ₃ A ort.	1,1	1,6	1,3 ± 0,7
C ₄ AF	12,0	11,1	11,6 ± 0,1
CaO	1,6	1,0	1,3 ± 0,2
amorfní podíl	–	9,2	9,4 ± 0,9

4.3 Optická mikroskopie

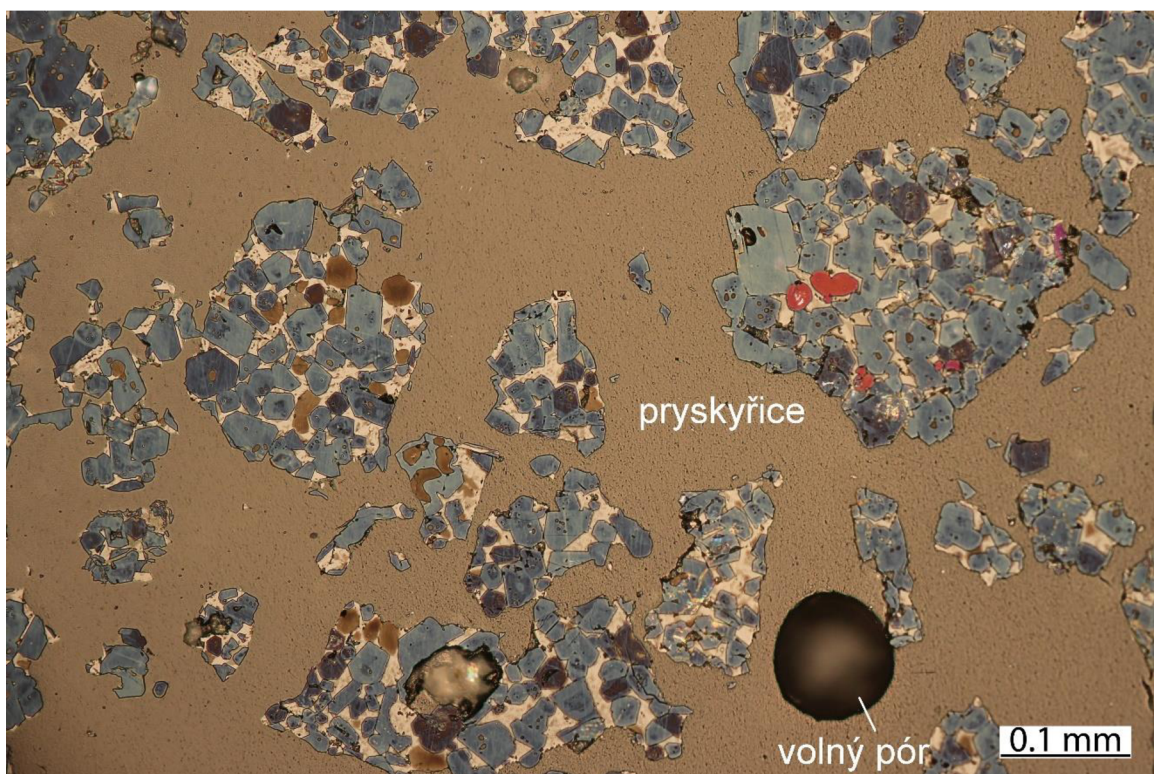
Pro zjištění fázového složení slínek pomocí optické mikroskopie bylo využito metody mikroskopické bodové integrace. Připravené vzorky viz kapitola 3.2.2 byly pozorovány v odraženém světle polarizačního mikroskopu. Integrační zařízení připevněné k pracovnímu stolu mikroskopu zajišťovalo posun vzorku vždy o stejnou vzdálenost ve vertikálním směru. Posun horizontálně byl umožněn pomocí šroubu na integračním zařízení a byl prováděn vždy o délku 0,1 mm. Slínek byl vyhodnocován podle polohy nitkového kříže a počítadla propojeného s posuvným zařízením. Pokud se střed nitkového kříže nacházel na některé ze slínkových fází (viz obr. 12, 13) bylo zmáčknuto tlačítko na počítadle příslušející dané fázi. To umožnilo posun vzorku ve vertikálním směru a zároveň došlo k zaznamenání daného minerálu na počítadle. Jestliže se střed nitkového kříže vyskytoval na póru či pryskyřici (viz obr. 14), došlo k posunu vzorku, ale daný bod nebyl započítán do celkového měření. Na nábrusech bylo analyzováno pokaždé tisíc rovnoměrně rozmístěných bodů, přičemž byly vynechány okrajové části vzorků, které díky úniku těkavých složek vykazovaly odlišné fázové zabarvení než ve vnitřní části vzorků.



Obr. 12: Snímek z mikroskopu, nábrus vzorku se slínkem odebraným za peci zvětšený 20krát



Obr. 13: Snímek z mikroskopu, nábrus vzorku se slínkem odebraným za peci zvětšený 50krát



Obr. 14: Snímek z mikroskopu, nábrus vzorku se slínkem odebraným před mlýnem zvětšený 20krát

Postupem popsaným v předchozím odstavci byl stanoven početní výskyt jednotlivých slínkových fází ve vzorcích. Pro zjištění objemových procent, uvedených v tab. 17, byl počet bodů připadající každé fázi podělen celkovým počtem analyzovaných bodů. Pro přepočítání na hmotnostní procenta bylo využito specifických hmotností jednotlivých slínkových minerálů uvedených v tab. 18. Specifické hmotnosti slínkových minerálů byly převzaty z krystalografické databáze PDF-2. Kvantitativní zastoupení slínkových fází v hmotnostních procentech je uvedeno v tab. 19.

Tab. 17: Objemová procenta jednotlivých slínkových fází ve vzorcích

Slínková fáze [obj. %]	pec	mlýn
C ₃ S	76,0	72,0
C ₂ S	7,4	6,7
C ₃ A	3,0	6,1
C ₄ AF	11,3	14,5
CaO	2,3	0,7

Tab. 18: Specifické hmotnosti jednotlivých slínkových minerálů

Slínková fáze	Specifická hmotnost [g·cm ⁻³]
C ₃ S	3,15
C ₂ S	3,28
C ₃ A	3,03
C ₄ AF	3,77
CaO	3,35

Tab. 19: Hmotnostní procenta jednotlivých slínkových fází ve vzorcích

Slínková fáze [hmot. %]	pec	mlýn
C ₃ S	74,1	69,9
C ₂ S	7,5	6,8
C ₃ A	2,8	5,7
C ₄ AF	13,2	16,9
CaO	2,4	0,7

Podle výsledků mikroskopické bodové integrace viz tab. 19 obsahoval vzorek slínku odebraný za pecí více alitu, belitu a volného vápna než vzorek slínku odebraný před mlýnem. Naopak slínek odebraný před mlýnem vykazoval větší množství celitu. Struktura a velikost zrn, jak je patrné z obr. 12 a 14 je u obou slínků podobná.

4.4 Srovnání metod a výsledků

Z hodnot uvedených v tab. 20 a tab. 21 vyplývá, že obsah alitu, belitu a C₄AF stanovený pomocí Bogua z výsledků XRF analýzy pro slínek odebraný před mlýnem se nejvíce blíží hodnotám alitu, belitu a C₄AF stanoveným pomocí XRD analýzy s amorfním podílem vypočteným kalibrací. Obsah C₃A pro tento vzorek stanovený pomocí Bogua nejvíce odpovídá hodnotě stanovené pomocí optické mikroskopie. Co se týká obsahů fází u vzorku odebraného za pecí stanovených pomocí XRF analýzy je hodnota alitu nejvíce podobná hodnotě stanovené pomocí XRD analýzy bez amorfního podílu, hodnota belitu se blíží hodnotě určené pomocí optické mikroskopie a obsahy C₃A a C₄AF se nejvíce podobají hodnotám stanoveným pomocí XRD analýzy s amorfním podílem stanoveným z 20% S. XRF

analýza a následný výpočet potenciálního fázového složení slínek pomocí Bogua je určena, jak již vyplývá z výsledků, spíše k orientačnímu zjištění fázového složení. Tato metoda je znevýhodněna tím, že nebere v úvahu výskyt dalších možných fází či doplňkových prvků, s kterými Bogue nepočítá. Tímto výpočtem se dále ještě zabývali Dahl, Kühn a Kind [9], kteří tuto metodu více zpřesnili a vytvořili přepočty i pro volné vápno, přesto však dodnes slouží Bogueovy vzorce za základ k výpočtům fázového složení z prvkové analýzy. Tato metoda není jistě zcela přesná, naopak výhodou je poměrně rychlé stanovení a snadná příprava vzorků.

Všechny výsledky stanovené pomocí XRD analýzy jsou poměrně podobné vůči sobě, jen obsah alitu a C_4AF výrazněji poklesl při stanovení s amorfním podílem. Pokles obsahu C_4AF je možné předpokládat, protože podle schématu přeměny surovinové moučky viz obr. 3 C_4AF přechází do taveniny. Obsahy alitu a belitu ve slínku stanovené pomocí XRD analýzy nemusí být tak přesné, protože jak je patrné z obr. 11, dochází k překryvu jejich difrakčních maxim, což způsobuje nepřesnosti v kvantifikaci těchto slínekových minerálů. Hodnoty fázového složení slínek stanovené pomocí XRD s určením amorfního podílu z 20% S jsou podobné nebo spadají do intervalu hodnot fázového složení slínek stanoveného pomocí kalibrace. Při srovnání XRD analýzy s ostatními metodami jsou největší rozdíly ve stanovení C_3A fází. Tento problém je nejvíce způsoben jednak překryvem C_3A kubické a C_3A ortorombické fáze navzájem a také hlavně překryvem těchto fází s alitem a belitem. Obsah C_3A fází je ve srovnání s ostatními fázemi velmi malý a jejich intenzita hlavních difrakčních maxim není tak výrazná, což způsobuje problémy při fitování. Zastoupení C_4AF ve srovnání s optickou mikroskopií je výrazně nižší. Tento fakt je částečně způsoben přítomností amorfního podílu v mezerní hmotě, přičemž amorfní fáze nelze optickou mikroskopií rozlišit. Výhodou XRD analýzy je možnost stanovení amorfního podílu a C_3A kubické a ortorombické krystalové struktury, které jsou rozdílně reaktivní. Předností metody je také skutečnost, že z jednotlivých difrakčních maxim lze i částečně vyčíst některé informace o mikrostruktuře vzorku jako je například vývin krystalů (velikost krystalitů). Nevýhodou je poměrně dlouhý průběh analýzy, náročnější příprava vzorků a dekonvoluce difrakčních maxim.

Zastoupení C_4AF a C_3A fáze stanovené pomocí optické mikroskopie se liší od obsahu těchto minerálů zjištěných pomocí ostatních metod, což je patrné hlavně na vzorku slínku odebraném před mlýnem. Je to způsobeno tím, že mezerní hmota, tedy C_3A a C_4AF fáze, má špatně nebo vůbec definovány hranice zrn. Odchylna obsahu belitu stanoveného optickou mikroskopií od podílu belitu určeného ostatními metodami může být způsobena nedostatečným vývinem krystalů, jak je patrné zejména z obr. 13, kde se v modrých krystalech alitu nachází malá hnědá zrna belitu, jenž jsou špatně rozeznatelná. Výhodou této metody je, že poskytuje informace o mikrostruktuře vzorku a v porovnání s XRD analýzou je stanovení fázového složení pomocí mikroskopu rychlejší. Nevýhodou je ale špatná rozlišitelnost hranic některých zrn.

V experimentální části byly vyzkoušeny tři metody pro stanovení fázového složení slínku. Nelze přesně říci, která z metod je pro toto stanovení nejvhodnější. Každá z metod má své výhody a nevýhody. Pro nejpresnější určení fázového složení slínku bude asi nejvýhodnější vždy použít komplexní pohled na celou problematiku a využít všechny tyto metody současně. Prvkové složení slínku a přepočty fází dle Bogua nám poskytne pouze potenciální poměr mezi jednotlivými fázemi. Na druhou stranu je XRF analýza velmi důležitá pro hodnocení slínku a portlandského cementu ve smyslu obsahu vedlejší sloučenin, jako je obsah síranů, chloridů, alkálií a oxidu hořečnatého. Optická mikroskopie přináší celkový pohled na mikrostrukturu slínku. Velmi dobře se pomocí ní vyhodnocuje volné vápno a obsah mezerní hmoty. Poměr C_2S a C_3S je trochu zkreslen v důsledku mikrostruktury zrn. Velmi záleží na přípravě vzorku a době leptání. XRD analýza popisuje krystalografické složení slínku a její

výhodou je možnost stanovení amorfního podílu, což u předchozích metod je velmi obtížné či nemožné. Nedostatkem této metody je znevýhodňování některých fází (C₃A, C₂S) při dekonvoluci difrakčního záznamu.

Tab. 20: Srovnání fázového složení slínku odebraného před mlýnem stanovené jednotlivými metodami

Slínek [hmot. %]	XRF	XRD bez amorfního podílu	XRD s amorfním podílem z 20% S	XRD s amorfním podílem kalibrací	Optická mikroskopie
C ₂ S	10,1	9,1	10,5	9,3 ± 2,1	6,8
C ₃ S	66,5	75,9	68,3	67,7 ± 0,3	69,9
C ₃ A kub.	7,2	1,1	1,1	1,0 ± 0,9	5,7
C ₃ A ort.	–	0,9	1,1	1,5 ± 0,7	–
C ₄ AF	10,6	12,5	8,5	10,8 ± 2,3	16,9
CaO	–	0,4	0,6	0,5 ± 0,3	0,7
amorfní podíl	–	–	9,9	9,3 ± 0,5	–

Tab. 21: Srovnání fázového složení slínku odebraného za pecí stanovené jednotlivými metodami

Slínek [hmot. %]	XRF	XRD bez amorfního podílu	XRD s amorfním podílem z 20% S	XRD s amorfním podílem kalibrací	Optická mikroskopie
C ₂ S	6,4	9,9	11,0	7,7 ± 7,7	7,5
C ₃ S	71,1	73,8	64,6	67,1 ± 0,6	74,1
C ₃ A kub.	6,7	1,6	1,5	1,4 ± 0,02	2,8
C ₃ A ort.	–	1,1	1,6	1,3 ± 0,7	–
C ₄ AF	10,4	12,0	11,1	11,6 ± 0,1	13,2
CaO	–	1,6	1,0	1,3 ± 0,2	2,4
amorfní podíl	–	–	9,2	9,4 ± 0,9	–

5 ZÁVĚR

Hlavní náplní práce bylo stanovení fázového složení portlandského slínku a optimalizace daného stanovení. Složení vzorků bylo určováno pomocí rentgenové fluorescenční spektrometrie, rentgenové difrakční analýzy a optické mikroskopie.

Pomocí XRF analýzy a následným výpočtem za využití Bogueho metody bylo stanoveno pouze orientační fázové složení slínek, protože metoda obsahuje několik nedostatků. Například nepočítá s obsahem volného vápna či amorfního podílu ve slínku. Dále nebere v potaz tuhé roztoky tvořené slínkovými fázemi a prvky stanovenými pomocí XRF analýzy. Přes to všechno je ale metoda poměrně rychlá a snadná na přípravu vzorků, tudíž je postačující například pro orientační stanovení fázového složení slínek v průběhu jeho výroby.

Další použitou metodou byla rentgenová difrakční analýza. Fázové složení slínek bylo určováno pomocí XRD analýzy bez amorfního podílu, s amorfním podílem vypočítaným z 20% přídatku standardu a s amorfním podílem stanoveným kalibrací. Výsledky stanovení bez amorfního podílu se od zastoupení zjištěného pomocí analýzy s amorfním podílem lišily, což je podle teoretických předpokladů očekáváno, neboť některé fáze přechází při tepelném zpracování do taveniny. Fázové složení slínek stanovené XRD analýzou s amorfním podílem vypočítaným z 20% S spadalo do intervalu hodnot nebo bylo velmi blízké fázovému složení zjištěnému XRD analýzou s amorfním podílem stanoveným kalibrací. Proto naprosto postačuje ekonomicky a časově méně náročnější XRD analýza s amorfním podílem vypočítaným ze vzorku s 20% přídatkem standardu. Je ale třeba dbát na správný postup přípravy vzorku, aby výsledné hodnoty fázového složení nebyly zatíženy velkou chybou. Ke správnému stanovení amorfního podílu by měl vzorek obsahovat takové množství standardu, aby jeho difrakční maxima měla stejnou nebo velmi blízkou intenzitu, jako difrakční maxima fází obsažených ve vzorku. XRD analýza i přes poměrně náročnou přípravu vzorků a její zdoluhavý průběh nachází uplatnění hlavně při stanovení amorfního podílu a určení rozdílně reaktivních krystalových struktur C₃A fáze. Nevýhodou ovšem může být dekonvoluce difrakčních maxim zejména alitu a belitu, což způsobuje zhoršení jejich kvantifikace.

Složení slínek vymezené optickou mikroskopií se od zastoupení určeného ostatními metodami lišilo zejména u minerálů se špatně rozeznatelnou hranicí zrn. Jednalo se především o mezerní hmotu, ale odchyloval se také belit, což mohlo být způsobeno nedostatečným vývinem krystalů, jak je patrné ze snímků z mikroskopu. Kromě nedostatku v rozlišitelnosti hranic některých zrn má optická mikroskopie i klady, kterými mohou být poskytování informací o mikrostruktuře vzorku a rychlejší průběh stanovení fázového složení slínek v porovnání s XRD analýzou.

Pro optimalizaci fázového složení slínku je možné v některých speciálních případech použít pouze jednu či dvě uvedené metody. Pro získání ucelených výsledků je ale vhodné využít více metod současně, tak aby byl celý systém popsán komplexněji.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] ČSN EN 197-1. *Cement: Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití*. Ed. 2. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2012
- [2] *Příručka technologa BETON* [online]. Brno: Heidelbergcement group, 2013 [cit. 2017 02-14]. Dostupné z: <http://www.heidelbergcement.cz/cs/tisk-a-media/dokumenty-ke-stazeni>
- [3] COLLEPARDI, Mario. *The new concrete*. S.I.]: Grafiche Tintoretto, 2006, vii, 421 s.: il. 1 elektronický optický disk (C. ISBN 88-901469-4-X
- [4] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. 2. uprav.vyd. Praha: SNTL, 1988, 516 s.
- [5] BRANDSTILLEROVÁ, Marie a František VAVŘÍN. *Maltoviny: Návody do cvičení*. 2. přepr. vyd. Brno: VUT, 1987, 79 s.
- [6] ŠAUMAN, Zdeněk. *Maltoviny I*. Brno: PC-DIR, 1993, 198 s. ISBN 8021405090
- [7] MALÁŠEK, Jiří. *By-pass rotační cementářské pece* [online]. 2007 [cit. 2017-02-06]. Dostupné z: <http://stavebni-technika.cz/clanky/by-pass-rotacni-cementarske-pece>
- [8] Jirásek, J., Vavro, M.: *Nerostné suroviny a jejich využití*. Ostrava: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & Vysoká škola báňská-Technická univerzita Ostrava, 2008. ISBN 978-80-248-1378-3
- [9] BARTA, Rudolf. *Chemie a technologie cementu*. Praha: Nakladatelství Československé akademie věd, 1961
- [10] AÏTCIN, Pierre-Claude. *Vysokohodnotný beton*. Praha: ČKAIT, 2005, 320 s.: il. ISBN: 8086769399
- [11] VŠIANSKÝ, Dalibor. *Minerální složení pojiva a degradačních produktů historických i recentních betonů* [online]. Brno, 2012 [cit. 2017-02-28]. Dostupné z: <http://is.muni.cz/th/43632/prif_d/>. Disertační práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce Miroslava Gregerová
- [12] TAYLOR, H.F.W. *Cement chemistry*. London: Academic Press, 1990. ISBN 01-268-3900-X
- [13] LOCHER, Friedrich W. *Cement: Principles of production and use*. Düsseldorf: BauTechnik, 2006, 535 s. ISBN 37-640-0420-7
- [14] *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. 4th ed. Editor Peter C Hewlett. Oxford:Elsevier Science & Technology Books, 2004, 1057 s. ISBN 07-506-6256-5
- [15] Hansen, W. C., Brownmiller, L. T. & Bogue, R.H. *Studies on the system calciumoxide-alumina-ferricoxide*. Journal of the American Ceramic Society, 1928. 50, 396–406
- [16] Odler, I. *Special inorganic cements*. New York: Taylor and Francis, 2000

- [17] MAN SUHERMAN, Phe, Arie VAN RIESSSEN, Brian O'CONNOR, Deyu LI, Dick BOLTON a Hans FAIRHURST. *Determination of amorphous phase levels in Portland cement clinker* [online]. [cit. 2017-03-06]. DOI: 10.1154/1.1471518. ISBN 10.1154/1.1471518. Dostupné z: http://journals.cambridge.org/abstract_S0885715600007119
- [18] ŠMEJKAL, Zdeněk. *Anorganické experimentální metody: Určeno pro posl. VŠCHT v Pardubicích*. 1. vyd. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1991, 276 s. Učební texty vysokých škol. ISBN 80-85113-32-5
- [19] BARTUŠKA, Miloslav. *Technická mineralogie*. Praha: VŠCHT, 1987, 77 s.: il.
- [20] WALENTA, G. a T. FÜLLMANN. *Advances in quantitative XRD analysis for clinker, cements, and cementitious additions*. Powder Diffraction. 2004, s. 40-44. DOI: 10.1154/1.1649328. ISSN: 0885-7156. Dostupné také z: http://journals.cambridge.org/abstract_S0885715600008630
- [21] ŠOLC, Zdeněk a Ladislav KOUDELKA. *Experimentální metody v anorganické technologii: určeno pro posl. fak. katedry anorganické technologie*. Praha: SNTL, 1982
- [22] *Příručka pro práci v laboratořích technologie silikátů*. 4. přepr. vyd. Praha: VŠCHT, 1987, 176 s.
- [23] KLINE, J. a L. BARCELO. *Cement and CO₂, a victim of success!* [online]. 2012 [cit. 2017-04-01]. DOI: 10.1109/CITCON.2012.6215687. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/6215687/>
- [24] SIC brusné papíry. *Metalco material testing* [online]. [cit. 2017-04-04]. Dostupné z: <http://www.metalco.cz/sic-brusne-papiry/sic-papir--200mm-zrnitost-800/>
- [25] NĚMCOVÁ, Irena, Ludmila ČERMÁKOVÁ a Petr RYCHLOVSKÝ. *Spektrometrické analytické metody I*. 2. vyd. Praha: Karolinum, 2004, 166 s. ISBN 802460776X
- [26] *Rentgenová spektrometrie: Sborník přednášek z kurzů 13. – 15. 6. 1994 a 11. až 13. 6. 1997*. Český Těšín: 2 THETA, 1997, 229 s.
- [27] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu. I*. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2003, xii, 516 s.: il. ISBN 8072042831
- [28] LEDNICKÝ, František. *Mikroskopie a morfologie polymerů*. V Liberci: Technická univerzita, 2009. ISBN 978-80-7372-486-3.
- [29] HALLIDAY, David, Jearl WALKER a Robert RESNICK. *Fyzika: vysokoškolská učebnice obecné fyziky*. Brno: VUTIUM, 2000. Překlady vysokoškolských učebnic. ISBN 80-214-1868-0.
- [30] KLOUŽEK, Jaroslav. Polarizační mikroskopie. In: *Laboratoř anorganických materiálů VŠCHT Praha* [online]. Praha: VŠCHT, 2015 [cit. 2017-04-21]. Dostupné z: <http://lam.vscht.cz/experimentalni-metodiky/20644>

7 POUŽITÉ ZKRATKY A SYMBOLY

C ₃ A	— 3CaO.Al ₂ O ₃
C ₄ AF	— 4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃ , brownmillerit
C ₂ S	— 2CaO.SiO ₂ , belit
C ₃ S	— 3CaO.SiO ₂ , alit
ČR	— Česká republika
hmot.	— hmotnostní
kub.	— kubická
obj.	— objemová
ort.	— ortorombická
XRD	— rentgenová difrakční analýza
XRF	— rentgenová fluorescenční spektrometrie