

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta stavební

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2023

Bc. Jan Vašíček



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA STAVEBNÍ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

## ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A DÍLCŮ

INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS

## STUDIUM VZNIKU A STABILITY C3A

STUDY OF THE FORMATION AND STABILITY OF C3A

### DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jan Vašíček

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Karel Dvořák, Ph.D.

BRNO 2023



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

<b>Studijní program</b>	Stavební inženýrství – stavební materiály a technologie
<b>Typ studijního programu</b>	Magisterský navazující studijní program
<b>Studijní obor</b>	Bez specializace
<b>Pracoviště</b>	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

<b>Student</b>	Bc. Jan Vašíček
<b>Název</b>	Studium vzniku a stability C3A
<b>Vedoucí práce</b>	doc. Ing. Karel Dvořák, Ph.D.
<b>Datum zadání</b>	17. 3. 2022
<b>Datum odevzdání</b>	13. 1. 2023

V Brně dne 31. 1. 2023

---

doc. Ing. Jiří Bydžovský CSc.  
Vedoucí ústavu

---

prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA,  
dr.h.c.  
Děkan Fakulty stavební VUT

## **PODKLADY A LITERATURA**

1. DUDA, H.,W., Cement Data-book, Bauverlag GmbH Wiesbaden und Berlin, 1975
2. Wesselsky A., Jensen O.M.: Synthesis of pure Portland cement phases
3. Hewlett P., Leas Chemistry of Cement and Concrete, 4th Edition.

## **ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ**

Cílem práce bude vypracovat úvodní studii do problematiky C3A. Navrhnout a optimalizovat postup přípravy různých modifikací C3A. Popsat vliv cizorodých iontů na strukturu C3A.

V rámci práce proveďte:

- shrňte dostupné poznatky v oblasti vzniku a stability C3A
- vyhledejte a reprodukujte publikovaný postup/postupy laboratorní výroby C3A včetně analýzy výsledného produktu
- vyberte vhodný postup, eventuálně navrhněte vlastní, pro účely studia struktury C3A
- analyzujte a vyhodnoťte výsledek z hlediska čistoty, fázového složení a struktury
- popište vliv cizorodých iontů na strukturu C3A

Rozsah práce cca 60-80 stran.

## **STRUKTURA DIPLOMOVÉ PRÁCE**

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

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

---

doc. Ing. Karel Dvořák, Ph.D.

Vedoucí diplomové práce

## ABSTRAKT

Práce se věnuje studiu přípravy a stabilizace čisté kubické fáze trikalciumaluminátu  $C_3A$ . V práci byly shrnuty poznatky z literatury a na jejich základě bylo realizováno několik postupů, během kterých bylo dosaženo vysoké čistoty tohoto minerálu. Dále byl zkoumán vliv na krystalickou strukturu cizorodými ionty a byl zaznamenán vliv těchto iontů na přeměnu kubické na ortorombickou fázi  $C_3A$ .

## KLÍČOVÉ SLOVA

Trikalciumaluminát,  $C_3A$ , kubický  $C_3A$ , ortorombický  $C_3A$ , XRD analýza, slínek, silikátové fáze, HTK-XRD

## ABSTRACT

The work is devoted to the study of preparation and stabilization of pure cubic phase of tricalcium aluminate  $C_3A$ . In this work, the findings from the literature were summarized and based on them several procedures were implemented, during which high purity of this mineral was achieved. Furthermore, the influence on the crystal structure by foreign ions was investigated and the effect of these ions on the conversion of the cubic to orthorhombic phase of  $C_3A$  was noted.

## KEYWORDS

Tricalciumaluminate,  $C_3A$ , cubic  $C_3A$ , orthorhombic  $C_3A$ , XRD analysis, clinker, silicate phases, HTK-XRD

## Bibliografická citace

Bc. VAŠÍČEK, Jan. Studium vzniku a stability C3A. Brno, 2023. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/143547>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce doc. Ing. Karel Dvořák, Ph.D.

## PROHLÁŠENÍ O PŮVODNOSTI ZÁVĚREČNÉ PRÁCE

Prohlašuji, že elektronická forma odevzdané diplomové práce s názvem Studium vzniku a stability C3A je shodná s odevzdanou listinnou formou.

V Brně dne 31. 1. 2023

---

Bc. Jan Vašíček

autor práce

## PROHLÁŠENÍ O PŮVODNOSTI ZÁVĚREČNÉ PRÁCE

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci s názvem *Studium vzniku a stability C3A* zpracoval(a) samostatně a že jsem uvedl(a) všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 31. 1. 2023

---

Bc. Jan Vašíček  
autor práce

## Poděkování

Na tomto místě bych chtěl poděkovat panu doc. Ing. Karlu Dvořákovi, Ph.D., který mi v průběhu celé diplomové práce pomáhal a odborně vedl. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Simoně Ravaszové Ph.D., za její ochotu a pomoc při zpracování praktické části.

## Obsah

1	Úvod .....	12
2	TEORETICKÁ ČÁST .....	13
2.1	Anorganická pojiva .....	13
2.2	Cement .....	13
2.3	Složení portlandského slínku.....	14
2.4	Tricalciumaluminát $C_3A$ .....	14
2.5	Krystalografická struktura $C_3A$ .....	16
2.5.1	Substituce ionty sodíku a draslíku .....	18
2.5.2	Substituce ionty železa .....	21
2.5.3	Substituce železa a sodíku.....	22
2.6	Syntéza $C_3A$ .....	24
2.7	Rentgenová difrakční analýza.....	27
2.8	HTK-XRD analýza .....	28
3	Praktická část.....	29
3.1	Cíl práce.....	29
3.2	Návrh experimentu .....	29
3.3	Metodika práce.....	30
3.3.1	Vývojový diagram 1. etapy.....	38
3.3.2	Vývojový diagram 2. etapy.....	39
4	Výsledky práce a diskuze výsledků .....	40
4.1	Výsledky HTK-XRD analýzy .....	40
4.2	Výsledky laserové granulometrie .....	42
4.3	Výsledky XRF analýzy .....	42
4.4	Výsledky XRD analýzy .....	43

4.4.1	Kvalitativní a kvantitativní fázová analýza .....	43
4.4.2	Vyhodnocení Rietveldovskou metodou.....	56
5	Závěr.....	64
6	Použitá literatura.....	66
7	Seznam použitých obrázků .....	69
8	Seznam použitých tabulek.....	71

## 1 Úvod

Trikalciumaluminát  $C_3A$  je jednou z hlavních součástí portlandského slínku.  $C_3A$  působí jako tavidlo a jako součást kapalné fáze a následně mezerní hmoty slínku. Společně s  $C_4AF$  vytváří většinu z 22 až 28 % taveniny slínku, která je nezbytně nutná pro tvorbu  $C_3S$  a  $C_2S$ , což jsou minerály, které přináší cementovému kameni hlavní pevnostní parametry. Běžný portlandský slínek obsahuje 8 až 11 %  $C_3A$ . V cementu souvisí úloha  $C_3A$  s kinetikou hydratace cementu. Lepší pochopení všech mechanismů, které souvisí s tvorbou  $C_3A$  a jeho hydratací vyžaduje schopnost připravit čistý  $C_3A$ .

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Anorganická pojiva

Anorganická pojiva jsou většinou práškové látky, které po rozdělání s vodou vytváří kašovité až tekutý stav a takto upravené látky následně přecházejí do stavu pevného. Tato schopnost anorganických pojiv umožňuje spojit zrnité materiály jako kompaktní celek. [4] [5] [6]

Proces, při kterém dochází ke zpevňování hmoty rozdělujeme do dvou stádií, a to na tuhnutí a tvrdnutí. Tuhnutí je proces, kdy původní kašovitá hmota ztrácí svou původní zpracovatelnost a přechází tak do pevného skupenství. Při procesu tvrdnutí pak vzniká pevná látka, která nabývá svou pevnost. [5] [6]

Podle prostředí, ve kterém jsou schopna anorganická pojiva tvrdnout je rozdělujeme na dva typy. Vzdušná (např. vzdušné vápno  $\text{CaO}$ , sádra) a hydraulická (např. portlandský cement, hlinitanový cement). Vzdušná pojiva jsou schopna tuhnout, tvrdnout a zpevňovat se pouze na vzduchu a ztvrdlá nejsou příliš odolná proti vodě. Pojiva hydraulická tuhnou, tvrdnou a zpevňují se i pod vodou. [4] [6]

### 2.2 Cement

Základní surovinou pro výrobu cementu je vápenec a dolomit. Dalšími komponenty jsou jíly, hlíny a slín, dále pak bauxit, oxidické rudy železa a struska z vysokých pecí. Dle hlavní obsažené aktivní složky dělíme cementy na 3 základní skupiny. Cementy křemičitanové (portlandské), cementy hlinitanové a speciální cementy (např. cementy silniční, přehradní, rozpínavé, barnaté, síranuvzdorné atd.) [4]

Norma ČSN EN 197-1 (72 2101) definuje cement jako hydraulické pojivo, tj. jemně mletá anorganická látka, která po smíchání s vodou vytváří kaši, která tuhne a tvrdne v důsledku hydratačních reakcí a procesů. Po zatvrdnutí zachovává svoji pevnost a stálost také ve vodě. [7]

## 2.3 Složení portlandského slínku

Jedním z hlavních slínkových minerálů v portlandském slínku je trikalciumsilikát, Alit  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , zkráceně  $\text{C}_3\text{S}$ . Alit dává cementovému kameni vysoké počáteční i konečné pevnosti. Jeho množství ve slínku se pohybuje okolo 65 %. Negativem alitu je, že podporuje tvorbu sekundárně vzniklých Aft fází, které způsobují degradaci cementového kamene. Vzhledem ke značnému obsahu hydratací vzniklého  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  způsobuje tvorbu výkvětů. [6]

Druhým nejdůležitějším slínkovým minerálem je dikalciumsilikát, belit  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , zkráceně  $\text{C}_2\text{S}$ . Tvoří asi 25 % obsahu portlandského slínku. Belit dává cementovému kameni nízké počáteční, ale vysoké konečné pevnosti. Díky nižšímu hydratačnímu teplu se využívá pro masivní stavby. Jelikož obsahuje nízké množství hydratací vzniklého  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , prakticky netvoří výkvěty. [6]

Dalším slínkovým minerálem v portlandském slínku je trikalciumaluminát,  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , tento minerál bude podrobně zpracován v následujících kapitolách. [6]

Posledním slínkovým minerálem je tetrakalciumaluminátferit  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , zkráceně  $\text{C}_4\text{AF}$ . Jeho množství se pohybuje okolo 10 %, má nízké počáteční i konečné pevnosti, ale je odolný vůči agresivnímu prostředí. Cementu uděluje jeho šedou barvu, proto se jeho obsah v bílém cementu reguluje na minimum. [6]

## 2.4 Tricalciumaluminát $\text{C}_3\text{A}$

Tricalciumaluminát,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ),  $\text{C}_3\text{A}$  v cementářské chemické symbolice. V nečisté formě je jednou z hlavních složek portlandského cementu. Mletý portlandský cement velmi rychle reaguje s vodou a tuhne. Tento jev je známý jako "bleskové tuhnutí" a je způsoben vysokou reaktivitou  $\text{C}_3\text{A}$  (přítomného ve slínku) s vodou. Tomuto jevu je třeba zabránit přidavkem sádrovce  $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  v množství 2–5 %. [1] [12]

Regulace spočívá v okamžité tvorbě ettringitu  $\text{C}_3\text{A}\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ , který v tenké vrstvě pokryje zrno trikalciumaluminátu. Hydratace  $\text{C}_3\text{A}$  pak pokračuje dál až tehdy, kdy se do soustavy uvolní ionty  $\text{Ca}^{2+}$  vzniklé při hydrataci  $\text{C}_3\text{S}$ , a to za vzniku dalších podílů

ettringitu. Takto vzniklý ettringit je označován jako primární, jelikož vzniká v ranné hydratační fázi, kdy se teprve tvoří struktura cementového kamene. [2] [6] [11]

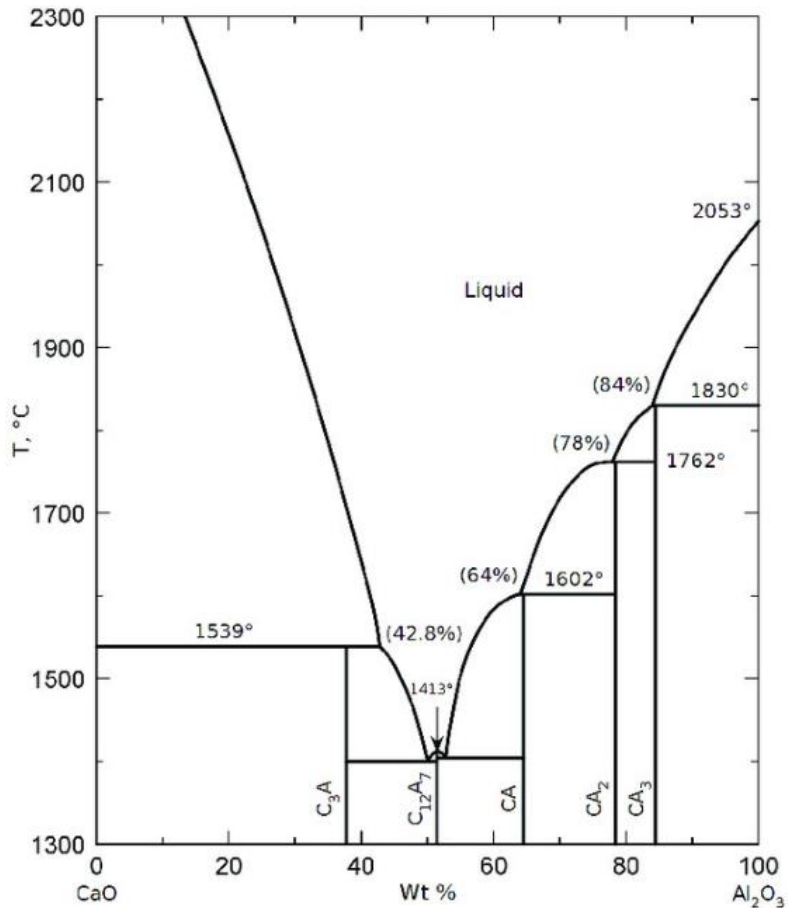
Jeho obsah v portlandském slínku se pohybuje okolo 8 % a jeho hydratační teplo je ze všech slínkových minerálů nejvyšší ( $860 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Jeho počáteční i konečné pevnosti jsou nízké. [2]

Jedná se o bezbarvý minerál, který má pod mikroskopem velmi nízkou odrazivost, díky tomu se zde jeví jako tmavý. Je tedy součástí takzvané tmavé mezerní hmoty. [2][5]

V portlandském slínku se  $\text{C}_3\text{A}$  vyskytuje ve stabilním stavu. Jeho existenční oblast se nachází pod teplotou  $1542 \text{ }^\circ\text{C}$ , takže při chladnutí může dojít k jeho úplné krystalizaci. Jelikož se portlandský slínek chladí velmi rychle kvůli zachování alitu a belitu, stane se součástí skelné fáze. [2] [11]

Trikalciumaluminát je hlavní příčinou snížení odolnosti cementu vůči agresivnímu prostředí. To je způsobeno tím, že při působení síranových vod na cementový kámen dochází v cementovém kameni k dodatečné tvorbě ettringitu ze zbytků  $\text{C}_3\text{A}$  v jádře jeho původních zrn, aniontu  $\text{SO}_4^{2-}$  a kationtu  $\text{Ca}^{2+}$ , který je jako  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  součástí pórové vody. Tento ettringit se označuje jako sekundární. Při tvorbě ettringitu dochází ke značnému zvětšování objemu, a to až o 227 %. Tímto následkem dochází k destrukci a ztrátám pevnosti cementového kamene. [2][5][6]

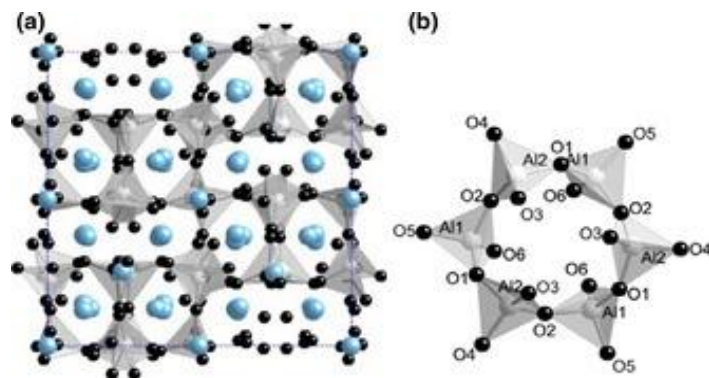
V soustavě  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  vznikají při různém stechiometrickém poměru a teplotě výpalu kromě trikalciumaluminátu další hlinitany vápenaté, viz obr. 1.



Obr. 1: Binární diagram CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Na vodorovné ose je vyznačen poměr mezi CaO a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, na svislé ose teplota výpalu. [8]

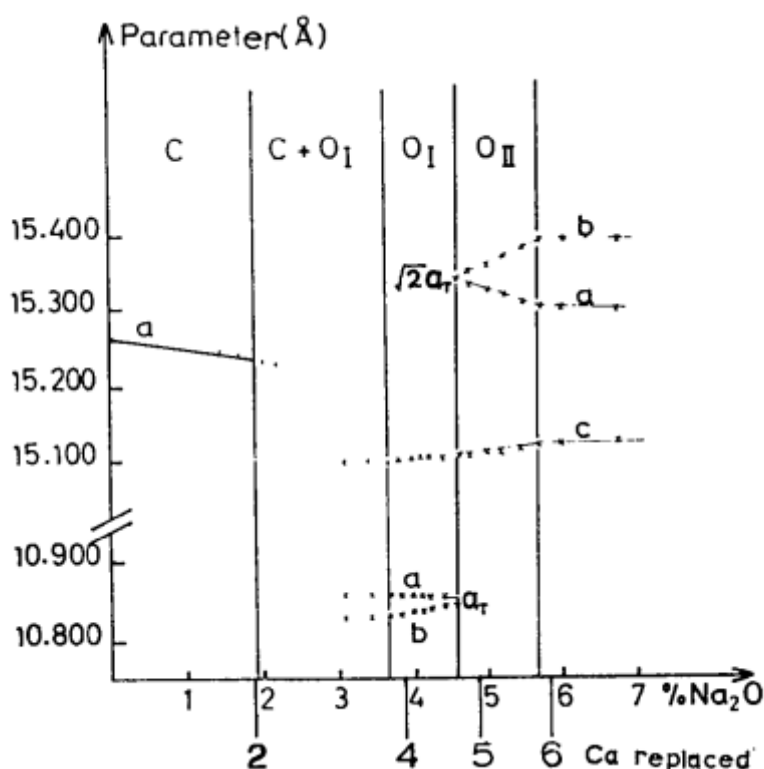
## 2.5 Krystalografická struktura C<sub>3</sub>A

Čistý trikalciumaluminát má kubickou strukturu, ovšem vlivem oxidů ve slínku se v jejich důsledku vyskytuje také v ortorombické a monoklinické formě. [2] [12]



Obr. 2: (a) Krytalická struktura C<sub>3</sub>A, (b) šestičlenný kruh tetraedru AlO<sub>4</sub>, šedé, modré a černé kuličky představují Al, Ca a O. [3]

$C_3A$  tvoří pevné roztoky s některými oxidy je  $Na_2O$ ,  $MgO$ ,  $K_2O$ ,  $Fe_2O_3$  atd., které se vyskytují v portlandském cementu. Byl proveden rozsáhlý výzkum pomocí rentgenové difrakce a jiných fyzikálních metod. Na rentgenovém vzorku bylo zaznamenáno úzké rozdělení krychlových linií na základě kterých se došlo k závěru, že existují tři krystalické formy, krychlová, ortorombická a ortorombická II, výsledky jsou zobrazeny na obr. 3. [1]



Obr. 3: Diagram ukazující změnu parametrů základní buňky pevných roztoků  $C_3A+Na_2O$  v závislosti na procentuálním obsahu  $Na_2O$  a také na nahrazení atomů vápníku atomem sodíku, přičemž každý atom vápníku je nahrazen dvěma atomy sodíku. [1]

Při vyšších teplotách, nad  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , byl zaznamenán přechod O(I) a O(II) fází do tetragonální fáze. Přechod z O(I) do tetragonální je kontinuální, zatímco přechod z O(II) do tetragonální je nespojitý. [1]

Jednoduchá náhrada jednoho molu  $CaO$  jedním molem  $Na_2O$  znamená nahrazení jednoho iontu vápníku dvěma ionty sodíku. V každé buňce struktury  $C_3A$  se nachází osm míst na tříosých osách, do kterých se mohou vkládat další atomy. Vzhledem k

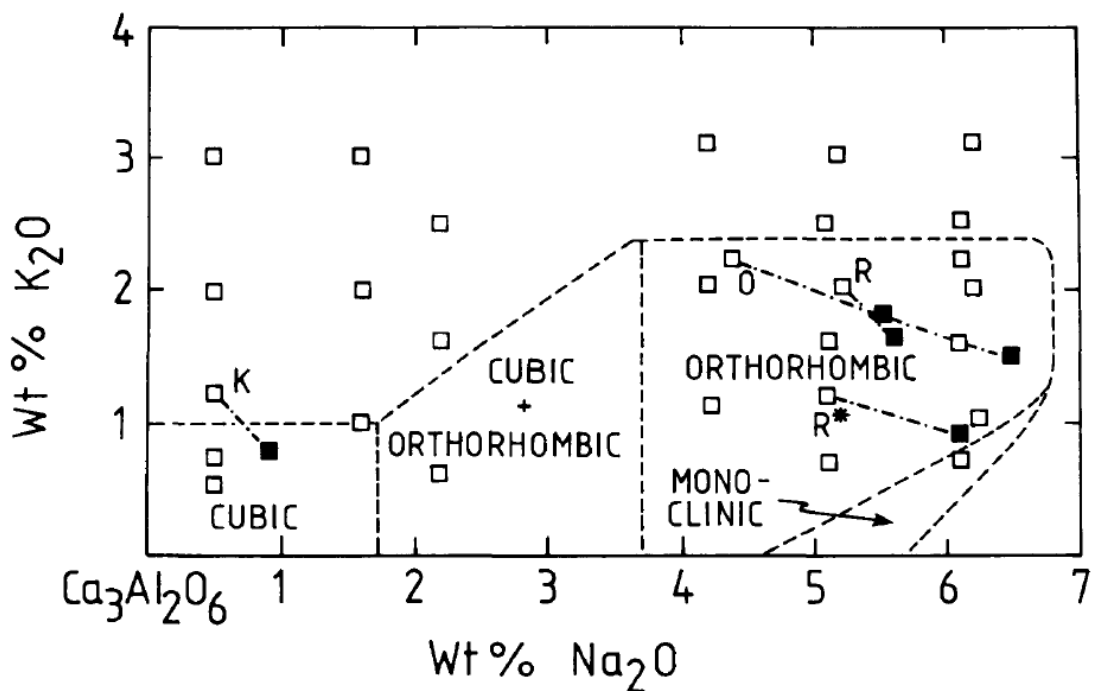
tomu, že velikosti  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Na}^+$  iontů jsou srovnatelné, je téměř jisté, že  $\text{Na}^+$  ionty vstupují do míst ve struktuře. [1]

Sodík Na, který nahrazuje vápník Ca v krystalové mřížce zaujímá prostor, který je přibližně stejně velký, ale přece jen o trochu větší. Tím pádem při nahrazení vápníku sodíkem není prostor zcela vyplněn, proto se krystalová struktura začne měnit. Díky tomu se ze symetrické kubické mřížky stává méně symetrická ortorombická nebo monoklinická. [1]

### 2.5.1 Substituce ionty sodíku a draslíku

Dle výzkumu G.Y. Shina a F.P. Glassera [9] bylo zjištěno, že vzorky připravené s Na, dávají výsledky v souladu s literaturou, takže se zvyšujícím se obsahem Na se rozsah krystalických směsí s kubickou strukturou v intervalu 2–4 % mění na oblast s dvěmi fázemi, ve které se vyskytují současně kubická a ortorombická krystalická struktura, až do vyšších obsahů Na, kde se vyskytují pouze ortorombické a monoklinické fáze.  $\text{K}_2\text{O}$  je naopak v  $\text{C}_3\text{A}$  málo rozpustné, krystalické směsi s přídavkem  $\text{K}_2\text{O}$  se zdají být podle rentgenové difrakce kubické. [9]

Při přítomnosti sodíku se však rozpustnost draslíku zvyšuje. Na obr. 4 jsou zobrazeny studované rozsahy složení a hranice homogenních, jednofázových složení. Zobrazené složení bylo stanoveno chemickou analýzou po ukončení reakce při vysoké teplotě. Je vidět, že rozsah rozpuštění draslíku v nekrychlových fázích je mnohem větší než v krychlových, ale přítomnost sodíku je nezbytnou podmínkou pro vznik nekubických fází. [9]



Obr. 4: Grafické znázornění vzniklých krystalických struktur v závislosti na množství Na<sub>2</sub>O a K<sub>2</sub>O. [9]

Výsledky ukazují, že přítomnost Na<sub>2</sub>O zvyšuje rozpustnost K<sub>2</sub>O v C<sub>3</sub>A a vytváří nekubické fáze, které se vyskytují pouze při vyšších obsazích K<sub>2</sub>O. Bylo zkoumáno několik konkrétních složení, jejich chemické složení bylo stanoveno pomocí plamenové fotometrie a AA (atomic absorption spectrometry). Bylo zjištěno, že obsah Na<sub>2</sub>O je vyšší, než se očekávalo, což je dáno použitím reakční látky obsahující Na<sub>2</sub>O a nízkou ztrátou během výpalu. Obsah K<sub>2</sub>O naopak klesl. [9] [13]

Vnitřní homogenita těchto vzorků byla ověřena pomocí CORA. Aby bylo možné porovnávat a eliminovat rozdíly vyplývající ze relativních atomových hmotností Na a K, byly analýzy přepočítány na základě obsahu buňky. Draslík určený pomocí CORA tenduje k nižším hodnotám než hrubé hodnoty nalezené pomocí plamenové fotometrie. To může být způsobeno analytickými chybami, odpařováním draslíku, elektronovým paprskem nebo preferenční akumulací draslíku v oddělené, ale nezjištěné fázi. [9] [10]

Na základě dat získaných z tohoto výzkumu lze tedy usoudit, že:

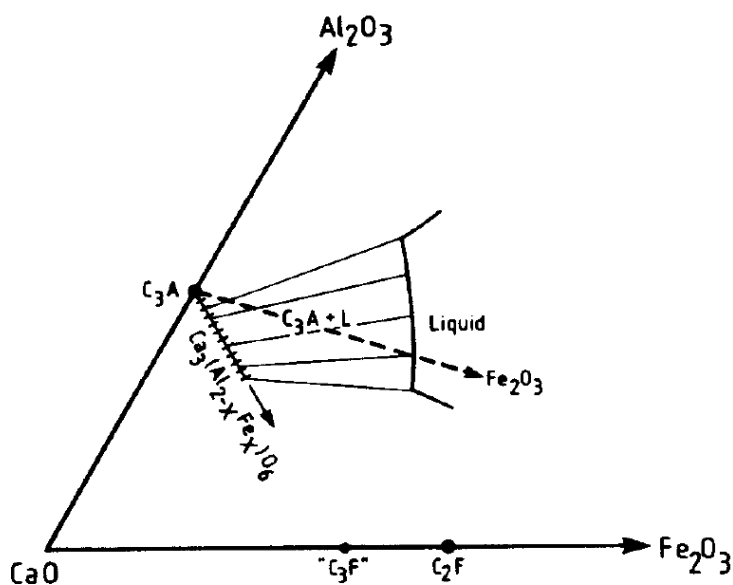
- Je nepravděpodobné, že  $K_2O$  v kubickém  $C_3A$  přesáhne 1 % hm.  $K_2O$  se pravděpodobně pohybuje v oblasti 0,75–1,0 %.
- Pevný roztok  $K_2O$  v ortorombické a dalších strukturně souvisejících fázích s nízkou symetrií může přesáhnout 2 % hm.  $K_2O$  se pravděpodobně pohybuje v rozmezí 2,0–2,5 %.
- Tvorba fází  $C_3A$  s nízkou symetrií za rovnovážných podmínek vyžaduje přítomnost alespoň přibližně 2 %  $Na_2O$ . Draselný iont v pevném roztoku bez přítomnosti Na nemá žádný vliv na symetrii, jak bylo prokázáno pomocí práškové difrakce.
- Velikosti buňky kubických a ortorombických pevných roztoků jsou relativně nenáchylné na obsah K. [9]

Výsledky této studie odhalují, že draslík je více rozpustný ve fázích s nízkou symetrií než v kubické fázi. Není tedy překvapující, že, v surovinách pro výrobu cementu, kde se obě alkálie vyskytují relativně hojně, je podporována tvorba ortorombického  $C_3A$ . Mezi několika popsányými pevnými roztoky s nízkou symetrií se zdá, že draslík působí alespoň za rovnovážných podmínek a v kombinaci s Na jako stabilizátor ortorombické fáze. Kubická a ortorombická struktura se dostatečně liší, takže není překvapující, že v nich dochází k významným rozdílům v toleranci substituentů a intersticiálních iontů. Nicméně velikost a elektrostatická rovnováha míst k dispozici pro obsazení alkalickými ionty je velmi podobná v obou případech a není tedy zřejmé, proč by měla ortorombická fáze vykazovat větší rozpustnost draslíku. Je zde předpoklad, že dělení alkálií mezi fáze přítomné v cementu je částečně řízeno obsahem Na a K, stejně jako poměrem Na/K. Když jsou obě alkálie relativně hojné, z nichž první je přítomna v dostatečném množství na podmínění tvorby ortorombického  $C_3A$ , je  $C_3A$  schopno obsáhnout většinu alkálií. Pokud je však poměr Na/K nízký, a vzniká kubický  $C_3A$ , může být draslík nucen vstoupit do struktury krystalu jiných fází, zejména těch založených na  $C_2S$ . [9]

## 2.5.2 Substituce ionty železa

Fázové studie systému  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$  provedené při nízkých parciálních tlacích kyslíku tak, aby Fe převládalo hlavně ve formě  $\text{Fe}^{2+}$ , potvrzují poznatky z literatury, tedy že  $\text{Fe}^{2+}$  se do struktury  $\text{C}_3\text{A}$  nevměstná významnějším způsobem, alespoň za rovnovážných podmínek. Při podmínkách, kde je železo přítomno hlavně ve formě  $\text{Fe}^{3+}$ , je tento iont v  $\text{C}_3\text{A}$  více rozpustný než  $\text{Fe}^{2+}$ . Nicméně literatura ukazuje značné rozdíly ohledně kvantitativního stupně vměstnání  $\text{Fe}^{3+}$ . Některé z těchto rozdílů vznikají v důsledku volby experimentální metody, nepřímé techniky používané k určení rozsahu pevného roztoku – například změna vzdálenosti rentgenových paprsků, optická mikroskopie – všechny jsou limitovány různými omezeními na jejich přesnost. Nicméně i jiné faktory, zejména teplota použitá pro přípravu a hmotnostní složení reaktantů, mohou také působit významným vlivem na interpretaci získaných výsledků. [10]

Chemická stechiometrie tuhých roztoků  $\text{C}_3\text{A}$  obsahujících  $\text{Fe}^{3+}$  je dána vzorcem  $\text{Ca}_3(\text{Al}_{2-x}\text{Fe}_x)\text{O}_6$ . Maximální rozsah pevného roztoku lze zjistit pouze studiem kompozic ležících na této ose, tj. těch, které se blíží  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ . Navíc volba vhodné teploty je také klíčová. Obr. 5 ukazuje příslušnou část 1350 °C izotermické části v systému  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . I když teplota 1350 °C je pod bodem tání železem nasyceného  $\text{C}_3\text{A}$  v kontaktu s feritovým pevným roztokem, je stále nad teplotou směsi  $\text{C}_3\text{A-C}_{12}\text{A}_7$  – ferrit. [10]



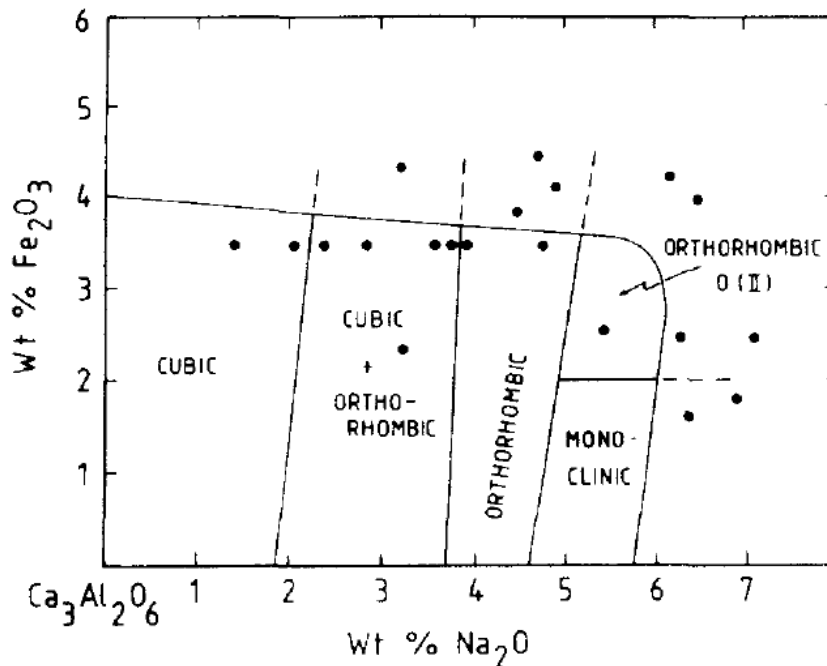
Obr. 5: Izoterma  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  při 1350 °C. [10]

Terminace vazebných čar indikují složení dvou současných fází. Zkoumáním sbírky vazebných čar v této oblasti dvou fází lze zjistit, že obecně množství Fe rozpuštěného v  $C_3A$  bude významně nižší než maximální povolené množství a množství železa ve fázi  $C_3A$  bude záviset na hmotnostním složení, a bude se lišit pro každé složení na ose  $Ca_3Al_2O_6-Fe_2O_3$ . Relativní množství pevné a kapalně fáze, které se vytvoří, bude záviset na hmotnostním složení, ale i množství vzniklé kapaliny může být dostatečně malé na to, aby uniklo detekci. [10]

### 2.5.3 Substituce železa a sodíku

Dle literatury bylo zjištěno, že Fe nahrazuje Al, zatímco ionty Na nahrazují Ca. [13] V experimentu, který provedli F.C. Lee, H.M. Banda a F.P. Glasser [10], byly suroviny homogenizovány v akátovém mlýnku ve spojení s alkoholem a následně byla surovinová moučka vysušena vzduchem. Volba reakčních podmínek pro oxiduhličitanové prášky byla komplikována částečnou ztrátou složky  $Na_2O$  při zahřátí. V prvním kroku výpalu byla provedena kalcinace k odstranění  $CO_2$  zahříváním při 1000–1050 °C ve uzavřených nerezových ocelových nádobách, dále následoval výpal při teplotě 1200 °C v platinových kalíšcích. Tento postup byl jednoduchý a ukazoval konzistentně uspokojivé výsledky. Opakovanými pokusy a chybami se zjistilo, že přidáním asi 30 %  $Na_2O$  do směsi bylo po reakci složení uspokojivé. [10]

Výsledky jsou zobrazeny na Obr. 6. Při obsahu oxidu železa nad jeho schopnost nahrazení se objevuje CaO a ferrit, zatímco při vyšším obsahu Na se může objevit také  $\gamma NaAl_2O_3$ . Všechny kompozice se skládaly buď zcela nebo převážně z pevného roztoku  $C_3A$ , a proto fázové složení všech vzorků bylo užitečné pro určení povahy polymorfů  $C_3A$  přítomných po výpalu. Poloha a rozsah dvoufázové oblasti krychlového a ortorombického pevného roztoku je především ovlivněna obsahem  $Na_2O$  a při přidávání Fe se posouvá jen mírně. [10]



Obr. 6: Vliv kombinované substituce Na a Fe<sup>3+</sup> na polymorfismus a meze pevných roztoků fáze C<sub>3</sub>A [10]

Nicméně jiná situace nastává mezi pevnými roztoky bohatými na Na. V nepřítomnosti Fe byla identifikována tetragonální fáze, která byla při vysoké teplotě stabilní. Předpokládalo se, že se tato fáze spontánně a reverzibilně invertuje na monoklinickou fázi, a to při ochlazování. Nicméně bylo zjištěno, že při rychlém ochlazování může být tetragonální fáze zachována i při pokojové teplotě. Její skutečná symetrie stanovená elektronovým difrakčním zářením byla ortorombická, ale měla odlišnou ortorombickou symetrii od fáze vyskytující se při nižším obsahu Na. [10]

Aby bylo možné rozlišit dvě ortorombické fáze C<sub>3</sub>A, navrholo se označení O(I) a O(II). Při přidavku železa se fáze O(II) stává nejen stabilnější při pokojové teplotě a při pomalém ochlazování, ale také se stává nemožné ji přeměnit na monoklinickou fázi, a to dokonce ani při prodlouženém zahřívání (24–48 h) při nízkém teplotní rozmezí mezi 20 °C až 500 °C. Je tedy předpokládáno, že fáze O(II) je stabilizována vyšším obsahem Na a Fe a že má dobře definovanou oblast, ve které je stabilní, nebo kvazi-stabilní. [10]

## 2.6 Syntéza C<sub>3</sub>A

Trikalciumaluminát se může připravovat pomocí různých metod, z nichž nejběžnější jsou syntéza v pevné fázi (solid–solid synthesis) a koprecipitace (co-precipitation). [14]

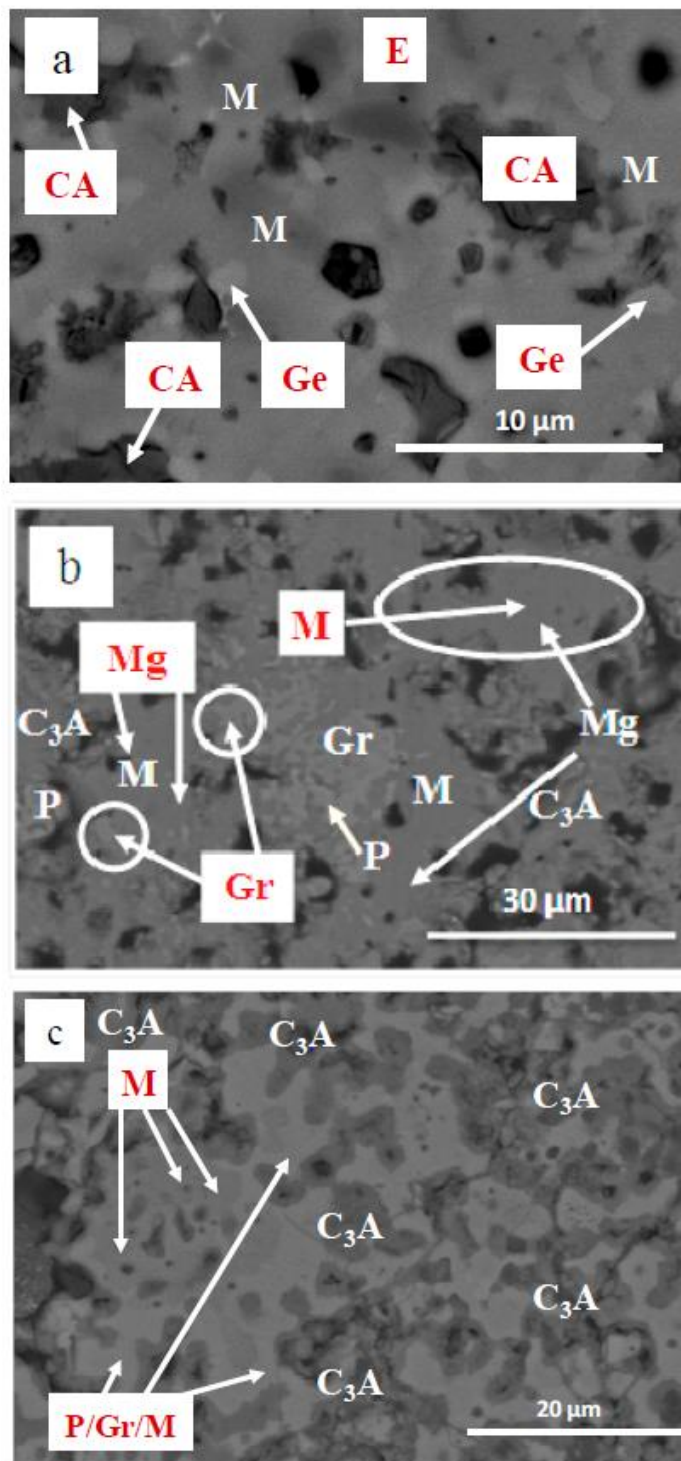
Syntéza trikalciualuminátu metodou solid-solid znamená, že se trikalciualuminát vyrobí přímo z pevných materiálů bez použití tekutých rozpouštědel. Tato metoda se často používá k výrobě velkých množství trikalciualuminátu a k dosažení vysoké čistoty a kvality výsledného produktu.

Existuje několik různých postupů pro syntézu trikalciualuminátu metodou solid-solid, ale všechny zahrnují následující kroky:

- Příprava vstupních surovin: Suroviny jako je vápenec a korund, se obvykle nejprve namelou na malé částice.
- Smíchání surových materiálů: Namleté materiály se poté smíchají ve správném poměru, aby se zajistilo, že výsledný produkt bude obsahovat správné množství vápníku a hliníku.
- Zpracování směsi: Směs materiálů se poté zpracuje několika způsoby, například překypřením nebo třením, aby se dosáhlo požadovaného složení a struktury.
- Sušení a vypalování: Výsledná hmota se poté vysuší a vypálí při vysoké teplotě, aby se z ní stal pevný trikalciualuminát.

Tuhá syntéza se provádí pomocí směsi oxidu vápenatého (CaO) a oxidu hlinitého (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) v molárním poměru 3:1, který se následně kalcinuje při teplotě okolo 1100–1200 °C po dobu 2–3 hodin. Tento proces vede k vytvoření trikalciualuminátu v krystalické formě. [15][16]

Na obr. 7 jsou znázorněny sním z SEM analýzy. Obrázek (a) zobrazuje sloučeniny vzniklé z poměru moučky CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v poměru 1:1, obrázek (b) zobrazuje sloučeniny vzniklé z poměru moučky CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v poměru 1:2 a obrázek (c) v poměru 1:3. CA je označení pro kalciualuminiát, M pro minerál mayenit C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, E pro spinel, Ge pro kalciualuminosilikát Al<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>O<sub>7</sub>Si, Gr pro Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> a Mg pro MgO. [17]



Obr. 7: Snímky SEM analýzy vzorků vypálených při 1300 °C při různém poměru CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. [17]

Z těchto snímků je patrné, že při dodržení správného poměru mezi složkami CaO/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vzniká nejvíce čistá forma trikalciumaluminátu.

Koprecipitace je proces, při kterém se dva nebo více prvků nebo sloučenin vylučují ve formě pevného krystalu při specifických podmínkách, jako je teplota a pH. Tento proces může být použit k přípravě různých sloučenin, včetně trikalciualuminátu ( $C_3A$ ). [15][16]

Při koprecipitaci trikalciualuminátu se obvykle používají roztoky vápenatého nitrátu ( $Ca(NO_3)_2$ ) a hlinitého nitrátu ( $Al(NO_3)_3$ ). Tyto roztoky jsou smíchány, dále se přidá sodný hydroxid ( $NaOH$ ) přes peristaltickou pumpu. Přidání sodného hydroxidu způsobí tvorbu krystalů  $C_3A$  při kontrolované teplotě a pH hodnotě (obvykle okolo 12-13). Po dokončení reakce je vzniklý bílý pevný krystal filtrován, očištěn vodou a sušen při teplotě okolo 105 °C po dobu 12 hodin. Následně se krystal kalcinuje při teplotě okolo 1100–1200 °C po dobu 2–3 hodin, aby se zajistila jeho stabilní forma. [15][16]

Je důležité si uvědomit, že koprecipitace vyžaduje přesné dávkování složek a kontrolované podmínky, aby byl zajištěn správný výsledek. Některé faktory, které mohou ovlivnit výsledek koprecipitace, jsou například teplota, pH, koncentrace roztoků a doba reakce. Nedostatečně kontrolované podmínky mohou vést k nedostatečné tvorbě  $C_3A$  nebo ke vzniku nečistot a nežádoucích sloučenin. [15][16]

Kromě toho může být  $C_3A$  a cementové směsi obsahující  $C_3A$  modifikovány přidáním různých přísad, jako jsou například oxid vápenatý ( $CaO$ ), silikáty nebo karbonáty. Tyto přísady mohou měnit vlastnosti cementu, jako je například hydratace (tj. reakce cementu s vodou), tuhnutí, pevnost a odolnost vůči chemikáliím. Modifikace  $C_3A$  a cementových směsí mohou být také prováděny pomocí různých procesů, jako je například změna teploty nebo tlaku při výrobě. [15][16]

Další používanou metodou je Sol-gel metoda. Sol-gel metoda je chemický proces, který se používá k přípravě různých sloučenin ve formě pevných krystalů nebo amorfních skleněných vláken. Tento proces se obvykle provádí tak, že se kapalina (sol) sestávající z rozpustných kationtů a aniontů náhle zakalí (geluje) při specifických podmínkách, jako je teplota, pH a koncentrace. [14]

Příprava trikalciualuminátu metodou sol-gel se obvykle začíná přípravou solu, který se skládá z roztoků vápenatého kationtu ( $Ca^{2+}$ ) a hlinitého aniontu ( $Al^{O4-}$ ). Tyto roztoky

se smíchají s odpovídajícím množstvím solného katalyzátoru, jako je například kyselina octová nebo kyselina citronová, a následně se přidá rozpouštědlo, jako je například ethanol nebo voda. Poté se sol míchá a ohřívá na specifickou teplotu a pH, aby došlo ke gelaci. Během gelace dochází k tvorbě pevných krystalů  $C_3A$  v roztoku, které se následně filtrují, omyjí a suší. V závislosti na použitém rozpouštědle a teplotě může být výsledný produkt buď amorfni skleněné vlákno nebo pevný krystal. [14]

Sol-gel metoda je oblíbená pro přípravu  $C_3A$  a dalších cementových sloučenin kvůli její jednoduchosti a možnosti kontrolovat velikost a tvar krystalů. Navíc je sol-gel metoda schopna produkovat velmi malé krystaly  $C_3A$ , které mohou být využity k vylepšení vlastností cementových směsí, jako je například rychlost tuhnutí a pevnost v tlaku. [14] [15]

Kromě toho sol-gel metoda umožňuje přidávat různé přísady do roztoku před gelací, což umožňuje modifikovat vlastnosti  $C_3A$  a cementových směsí. Například přidáním křemíkových částic do roztoku před gelací lze zvýšit odolnost  $C_3A$  vůči teple a chemikáliím. [14] [15]

Přestože sol-gel metoda má mnoho výhod, existují také některé omezení. Například produkce  $C_3A$  metodou sol-gel může být nákladná a časově náročná, a navíc může být obtížné produkovat velké množství  $C_3A$  pomocí této metody. Také může být obtížné kontrolovat velikost a tvar krystalů při velkém množství  $C_3A$ , což může mít vliv na vlastnosti cementových směsí. [14] [15]

## 2.7 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza (XRD) je nedestruktivní metoda, která se používá ke stanovení kvalitativního i kvantitativního mineralogického složení látek. Tato analýza funguje na principu krystalografického uspořádání látek a interakce RTG záření s atomy, které vytvářejí krystalickou mřížku zkoumaných látek. Jestliže jsou známy mezimřížkové vzdálenosti referenčních materiálů, lze určit jednotlivé druhy minerálů, které tvoří určovaný vzorek.

Když rentgenové záření dopadne na krystalickou látku, dojde k rozptylu neboli k difrakci rentgenového záření na částicích, které tvoří krystalickou látku. Tyto částice

se tak stanou zdrojem záření se stejnou vlnovou délkou, kterou mělo záření původní. Poté se paprsky dále vzájemně ovlivňují a vytvářejí difraktované paprsky, které pak mají odlišný směr než paprsky původní. Dochází tedy k odražení paprsků na rovinách krystalické mřížky.

Aby docházelo k difrakci rentgenového záření, musí být splněny geometrické podmínky mezi dopadajícím rentgenovým zářením a orientací struktury krystalů. Tyto podmínky jsou popsány Braggovou rovnicí a soustavou tří Laueho rovnic. [22]

## 2.8 HTK-XRD analýza

HTK-XRD je zkratka pro "high-temperature, high-resolution X-ray diffraction camera". Je to zařízení používané pro detekci a měření rozdílů v krystalové struktuře materiálů při vysokých teplotách. Tento typ analýzy využívá rentgenového záření k detekci změn ve struktuře krystalů a lze ho použít pro studium procesů, jako je tavení, krystalizace a rekrystalizace při vysokých teplotách. Tento typ analýzy je obvykle vybaven speciálními filtry, které pomáhají eliminovat rušení a zlepšují kvalitu snímaných obrazů. [20]

HTK-XRD analýza je zařízení, které se skládá z rentgenového zářiče, detektoru a počítače. Rentgenový zářič vysílá rentgenové záření přes materiál, který se studuje, a detektor pak zaznamenává odrazivost rentgenového záření. Tyto údaje jsou pak přenášeny do počítače, kde jsou zpracovány a převedeny na obraz, který ukazuje rozdíly v krystalové struktuře materiálu. [21]

HTK-XRD analýza je schopna měřit teploty až do 1500 °C a lze ji použít pro studium procesů, které se odehrávají při těchto vysokých teplotách. Jedná se o velmi přesné zařízení, které je schopné detekovat i velmi malé změny v krystalové struktuře materiálu. To umožňuje vědcům a technikům lépe porozumět vlastnostem různých materiálů a jejich chování při vysokých teplotách. [21]

Je používána v široké škále vědeckých a technických oblastí, včetně výzkumu nových materiálů, zkoumání procesů tavení a krystalizace, monitorování průmyslových procesů a dalších. Je to praktický nástroj pro vědce a techniky, kteří se zabývají studiem vlastností materiálů a jejich chováním při vysokých teplotách. [20]

## 3 Praktická část

### 3.1 Cíl práce

Cílem praktické části této diplomové práce je navrhnout a optimalizovat postup přípravy různých modifikací  $C_3A$ . Dále pak popsat vliv cizorodých iontů na krystalickou strukturu a analyzovat i vyhodnotit výsledky experimentu z hlediska čistoty, fázového složení a struktury.

### 3.2 Návrh experimentu

Na základě provedené rešerše byl navržen návrh experimentu pomocí metody dle Wesselský – Jensen [19] a upravený dle výzkumu na ústavu THD podle práce Lenky Červinkové [18]. Experiment byl rozdělen do dvou etap, v první etapě bude snaha vyrobit co nejčistší  $C_3A$  v kubické formě bez cizorodých iontů. V první fázi bude použita HTK-XRD analýza pro zjištění optimální teploty následujících výpalů pro tvorbu  $C_3A$ . Pro tento experiment bude použit oxid vápenatý  $CaO$  a oxid hlinitý  $Al_2O_3$ . Molární poměr mezi těmito složkami byl převzat z literatury. [23] [24] Nejprve proběhne mletí oxidu hlinitého v mlýnu McCrone v isopropanolu po dobu 10 minut pro lepší aktivitu. Dále proběhne homogenizace s oxidem vápenatým ve stejném mlýnu po dobu 15 minut. Takto připravený vzorek v suspenzi s isopropanolem se umístí do HTK-XRD zařízení. Vzorek bude sledován v rozmezí teplot od 1000 °C do 1500 °C, tento rozsah byl zvolen podle předchozích výzkumů. [17] [18] [19] [22] [23] [24] Při každém nárustu teploty o 33 °C bude pořízen RTG snímek.

Po vyhodnocení HTK-XRD analýzy bude provedena série výpalů, kde bude snaha vytvořit co nejčistší  $C_3A$  v kubické formě. Opět bude použit stejný poměr  $CaO/Al_2O_3$ , ale pro tento experiment bude využit uhličitán vápenatý  $CaCO_3$ . Dojde tedy k přepočtu množství použitého  $CaCO_3$ , aby byl zachován původní poměr. Mletí bude provedeno pomocí planetového mlýnu Frisch Pulverisette 6. Polovina navážky bude homogenizována v ocelové kapsli s ocelovými tělesy po dobu 15 minut při 500 otáčkách za minutu. Druhá polovina v korundové kapsli s korundovými tělesy po dobu 30 minut při 350 otáčkách za minutu. Důvodem volby dvou různých materiálů je možná kontaminace železem, ovšem mletí v korundové kapsli nemusí dosáhnout

požadovaného stupně zdrobnění. Možná kontaminace železem bude ověřena pomocí XRF analýzy surovinové moučky. Stupeň zdrobnění surovinové moučky bude ověřen pomocí laserového granulometru.

V dalším kroku proběhne první série výpalů. Výpaly budou probíhat z obou připravených surovinových mouček, čistotu vzniklého  $C_3A$  následně ověří rentgenová difrakční analýza. Výpaly budou probíhat dvoufázově. V první fázi výpalu dojde ke kalcinaci, jelikož pro tento experiment bude použit uhličitán vápenatý. Kalcinace bude probíhat při 900 °C s izotermickou výdrží 60 minut. V druhé fázi výpalu dojde k nárůstu teplot. Tyto teploty budou zvoleny dle výsledků HTK-XRD. Dle předchozích výzkumů se však předpokládá, že teplota výpalu se bude pohybovat mezi 1200-1500 °C. Proto bude provedena série 6 výpalů v rozmezí těchto teplot s izotermickou výdrží 60 minut.

Následně se vzorky vyhodnotí pomocí rentgenové difrakční analýzy a dojde k optimalizaci přípravy a výpalu  $C_3A$ . Tento postup se ověří další sérií výpalů.

Druhá etapa tohoto experimentu se bude zabývat vlivem cizorodých iontů na krystalickou strukturu  $C_3A$ . Na základě výzkumu G.Y. Shina a F.P. Glassera [9] budou použity oxidy  $K_2O$  a  $Na_2O$  a dojde k rozšíření možných kombinací kontaminací těmito oxidy. Tyto oxidy budou dávkovány ve formě  $K_2CO_3$  a  $Na_2CO_3$  dle experimentu G.Y. Shina a F.P. Glassera [9], jelikož při použití oxidu  $K_2O$  by mohlo dojít při výpalu k těkání a úniku tohoto oxidu. Bude navrženo 21 různých kombinací na základě předchozího výzkumu (viz obr. 4).

### 3.3 Metodika práce

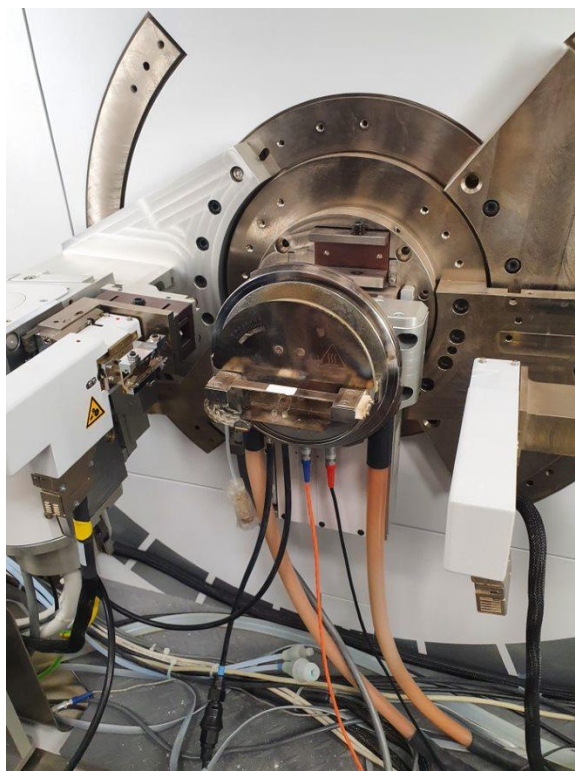
Nejprve byla provedena HTK-XRD analýza. Surovinová moučka na 15 g  $C_3A$  obsahovala následující množství surovin viz Tab. 1. Byly použity následující suroviny: Uhličitán vápenatý Penta o čistotě složky p.a. 99,0 % a oxid hlinitý Penta o čistotě složky p.a. 98,5 %. Uhličitán vápenatý byl kalcinován na oxid vápenatý v peci při 900 °C s izotermickou výdrží 60 minut, aby bylo zabráněno objemovým změnám v průběhu zahřívání vzorku. Dále došlo k samostatnému mletí oxidu hlinitého v mlýnu McCrone s korundovými tělísky po dobu 10 minut. Následovala homogenizace obou složek ve stejném mlýnu

po dobu 15 minut v isopropanolu z důvodu přítomnosti oxidu vápenatého, který by ve vodném prostředí reagoval s vodou.



Obr. 8: Korundová tělíška v mlecí kapsli mlýnu McCrone

Bylo nastaveno rozmezí teplot od 1000 °C do 1500 °C, při každém nárustu teploty o 33 °C byl pořízen RTG snímek. Na Obr. 9 je vidět vzorek umístěný v HTK-XRD komoře.



Obr. 9: Vzorek umístěný v HTK-XRD komoře

V dalším kroku proběhla první série výpalů, zde byla snaha dosáhnout co nejčistší kubické formy  $C_3A$ . Nejprve byly naváženy jednotlivé na laboratorní váze Radwag PS 600.3Y pro 200 g  $C_3A$  viz Tab. 1. Byly použity suroviny o stejné čistotě jako v HTK-XRD analýze. Navážka byla homogenizována v planetovém mlýně PULVERISETTE 6. Homogenizace probíhala dvěma způsoby. První směs byla homogenizována v ocelové kapsli s ocelovými tělesy po dobu 15 minut při 500 otáčkách za minutu. Druhá směs v korundové kapsli s korundovými tělesy po dobu 30 minut při 350 otáčkách za minutu. Mlecí prostředí bylo vodné, jelikož byl použit uhličitán vápenatý. Obě směsi poté byly vysušeny v sušárně Binder C170 při 105 °C, sušení probíhalo 24 hodin. Z vysušených směsí se vytvořily sbalky, které se vložily do platinových kelímků s objemem 30 ml. Naplněné platinové kelímky byly vloženy do superkhantalové vysokoteplotní pece Clasic 2017S.

Výpaly probíhaly dvoufázově. V první fázi proběhla kalcinace všech vzorků při teplotě 900 °C s izotermickou výdrží 60 min, nárůst teploty byl 20 °C/min. Následně byly vzorky vkládány do druhé přehřáté pece na požadovanou teplotu. Byly zvoleny teploty 1200, 1250, 1300, 1350, 1400 a 1450 °C s izotermickými výdržemi 60 minut. Na požadovanou teplotu byl vždy vypálen jeden vzorek, který se mlel v ocelové a jeden v korundové kapsli. Parametry výpalů jsou zaznamenány v Tab. 2.

Shrnutí postupu:

1. Nárůst teploty 20 °C/min, izotermická výdrž 60 min při teplotě 900 °C
2. Přesun do přehřáté pece, izotermická výdrž 60 min při teplotě 1200, 1250, 1300, 1350, 1400 a 1450 °C
3. Chlazení studeným proudem vzduchu a přemletí.

Tab. 1: Složení surovinových směsí

<b>Složení surovinové směsi na 15 g <math>C_3A</math> [g]</b>			
Označení	CaO	CaCO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
HTK-XRD	9,3392	0	5,6604
<b>Složení surovinové směsi na 200 g <math>C_3A</math> [g]</b>			
Označení	CaO	CaCO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Výpal 1	0	222,248	75,472

Chlazení studeným proudem vzduchu probíhalo pouze kvůli následné snadnější manipulaci, na tvorbu C<sub>3</sub>A nemá rychlost chlazení žádný vliv.

Všechny vzniklé vzorky poté byly připraveny pro XRD analýzu, a to tak, že došlo k jejich pomletí ve vibračním diskovém mlýně Retsch RS 200 při 1000 otáčkách za minutu po dobu 20 sekund. Následně byly vzorky vyhodnoceny pomocí XRD analýzy na XRD PANalatical Empyrean,  $\lambda = 1,540598$  pro záření K $\lambda$ 1, Cu – katoda, napětí 45 kV, proud 40 mA, vyhodnocení proběhlo v softwaru HighScore plus verze 3.0.5.

Tab. 2: Parametry první série výpalů

Ozn. výpalu	Nárůst teploty [°C/min]	Teplota výpalu [°C]	Izotermická výdrž [min]
KORUND 1200 1H	šokově	1200	60
OCEL 1200 1H	šokově	1200	60
KORUND 1250 1H	šokově	1250	60
OCEL 1250 1H	šokově	1250	60
KORUND 1300 1H	šokově	1300	60
OCEL 1300 1H	šokově	1300	60
KORUND 1350 1H	šokově	1350	60
OCEL 1350 1H	šokově	1350	60
KORUND 1400 1H	šokově	1400	60
OCEL 1400 1H	šokově	1400	60
KORUND 1450 1H	šokově	1450	60
OCEL 1450 1H	šokově	1450	60

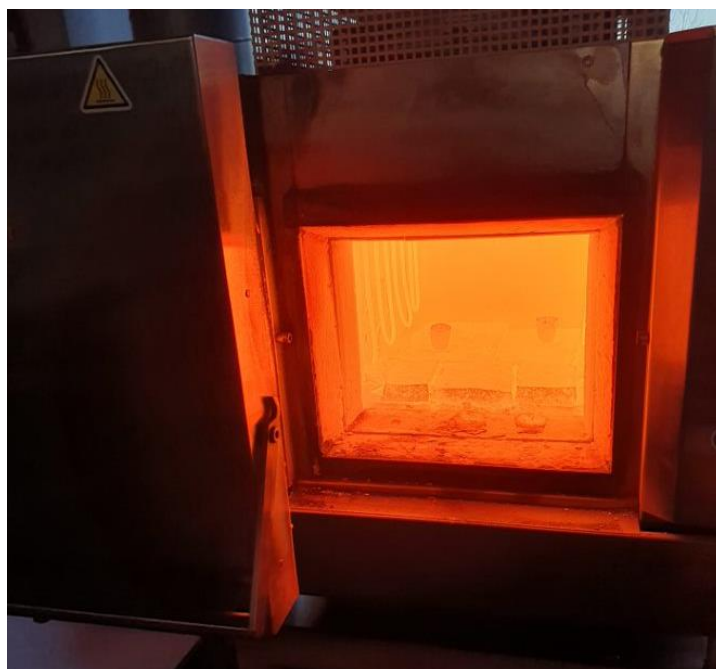
V dalším kroku první etapy byla provedena další série výpalů. Na základě výsledků provedených analýz bylo znovu zvoleno mletí v planetovém mlýně PULVERISETTE 6 v korundové a ocelové kapsli za stejných podmínek jako v předchozím výpalu. Složení surovinové moučky bylo taktéž totožné. Samotné výpaly probíhali opět dvoufázově, v první kroku došlo ke kalcinaci stejným způsobem, dále se vzorky vypalovali při teplotě 1350 °C s různými izotermickými výdržemi a to 2, 3, 4 a 5 hodin. Prodloužení izotermické výdrže bylo prodlouženo z důvodu možnosti reakce zbylého vápna CaO a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pro zvýšení čistoty C<sub>3</sub>A. Shrnutí výpalů viz Tab. 3.

Tab.3: Parametry druhé série výpalů

Ozn. výpalu	Nárůst teploty [°C/min]	Teplota výpalu [°C]	Izotermická výdrž [min]
KORUND 1350 2H	šokově	1350	120
OCEL 1350 2H	šokově	1350	120
KORUND 1350 3H	šokově	1350	180
OCEL 1350 3H	šokově	1350	180
KORUND 1350 4H	šokově	1350	240
OCEL 1350 4H	šokově	1350	240
KORUND 1350 5H	šokově	1350	300
OCEL 1350 5H	šokově	1350	300

Shrnutí postupu:

1. Nárůst teploty 20 °C/min, izotermická výdrž 60 min při teplotě 900 °C
2. Přesun do předehřáté pece, izotermická výdrž 120, 180, 240 a 300 min při teplotě 1350 °C
3. Chlazení studeným proudem vzduchu a přemletí.



Obr. 10: Vzorky umístěné v peci předehřáté na 1350 °C

Vypálené vzorky byly opět podrobeny XRD analýze dle stejného postupu jako při předchozí sérii výpalů.

Následovala druhá etapa experimentu. Zde byla snaha do struktury  $C_3A$  vnést znečišťující alkálie  $Na_2O$  a  $K_2O$  (viz kapitola 2.5.1) a sledovat změnu krystalické struktury  $C_3A$ . Na základě výzkumu G.Y. Shina a F.P. Glassera [9] byly tyto složky dávkovány ve formě  $K_2CO_3$  a  $Na_2CO_3$ . Alkálie byly dávkovány v různých procentuálních poměrech tak, aby došlo k doplnění řady viz Obr. 4. Jednotlivé složení surovinových mouček viz Tab. 4. Homogenizace mouček probíhala následovně. Nejprve byla připravena základní surovinová moučka o stejném složení a hmotnosti jako v předchozích výpalech viz Tab.1. V tomto kroku homogenizace byla použita korundová mlecí kapsle. Mletí probíhalo 30 minut při 500 otáčkách za minutu v planetovém mlýně PULVERISETTE 6 ve vodném prostředí. Následně byla vzniklá suspenze vysušena v sušárně Binder C170 při  $105^\circ$ . Takto připravená surovina byla poté dávkována po 30 gramech, k ní bylo navažováno potřebné množství  $K_2CO_3$  a  $Na_2CO_3$  viz Tab. 4 na analytických vahách. Takto připravené suroviny byly homogenizovány v malé ocelové kapsli opět v planetovém mlýně PULVERISETTE 6 při 350 otáčkách za minutu po dobu 10 minut. Při takto nízkých otáčkách a krátké době homogenizace je kontaminace železem minimální. Takto připravené surovinové moučky se znovu vysušily v sušárně.

Vysušené vzorky vytvořily sbalky, které se umístily do platinových kelímků a byly vypalovány dvoufázově v superkhantalové vysokoteplotní peci Clasic 2017S. V prvním kroku došlo ke kalcinaci při teplotě  $900^\circ C$  po dobu 60 minut s nárůstem teploty  $20^\circ C/min$ , poté došlo k nárůstu teploty na  $1350^\circ C$  o rychlosti  $8^\circ C/min$  s izotermickou výdrží 120 min. Tento výpal byl proveden dvakrát, kvůli nedostatku místa v peci.

Shrnutí postupu:

1. Nárůst teploty  $20^\circ C/min$ , izotermická výdrž 60 min při teplotě  $900^\circ C$
2. Nárůst teploty  $8^\circ C/min$ , izotermická výdrž 120 min při teplotě  $1350^\circ C$
3. Chlazení studeným proudem vzduchu a přemletí.

Všechny vzniklé vzorky poté byly připraveny pro XRD analýzu, a to tak, že došlo k jejich pomletí ve vibračním diskovém mlýně Retsch RS 200 při 1000 otáčkách za minutu po dobu 20 sekund. Následně byly vzorky vyhodnoceny pomocí XRD analýzy na XRD PANalatical Empyrean,  $\lambda = 1,540598$  pro záření  $K\lambda_1$ , Cu – katoda, napětí 45 kV, proud 40 mA, vyhodnocení proběhlo v softwaru HighScore plus verze 3.0.5.

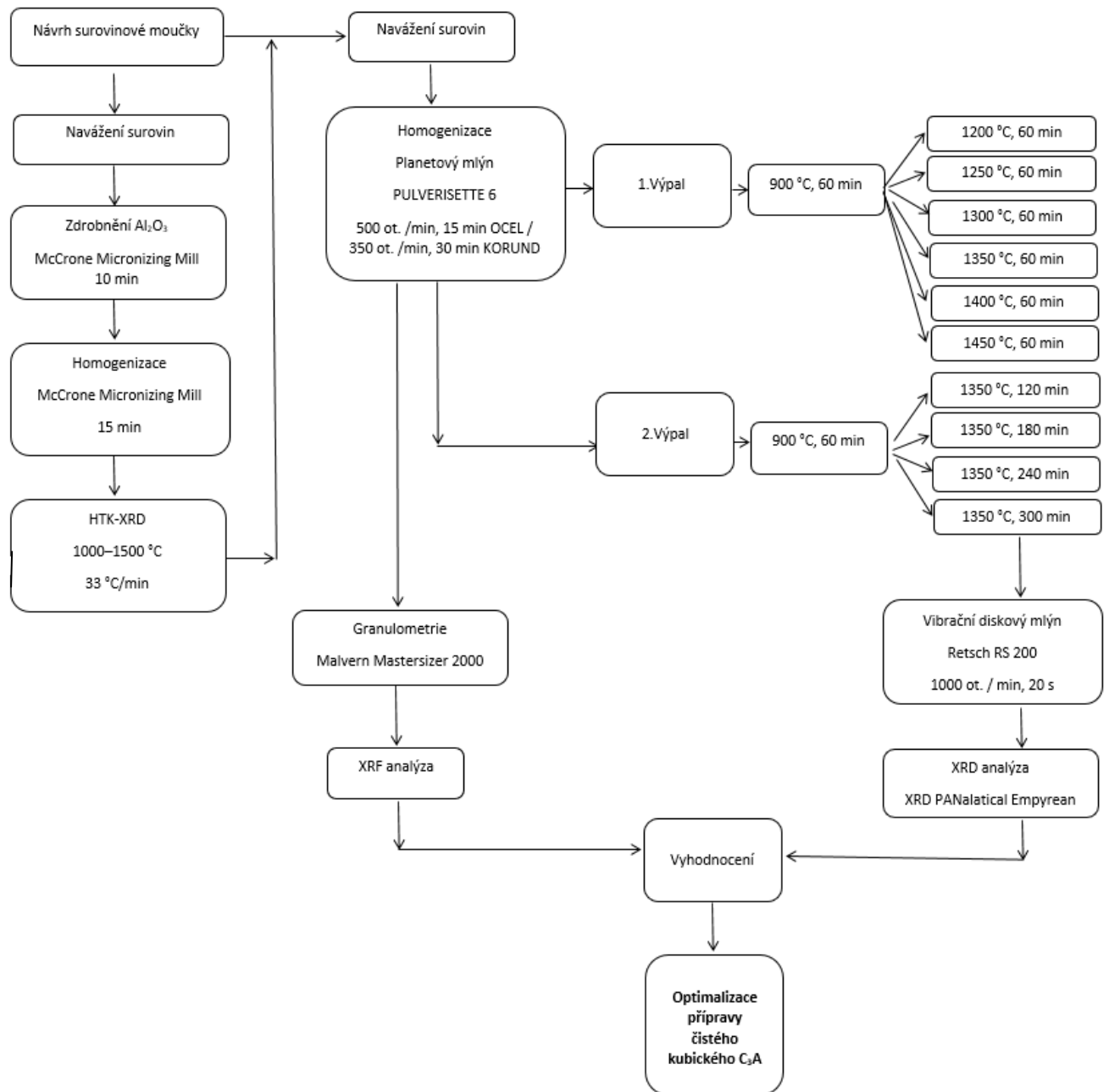


Obr. 11: Vzorek v platinovém kelímku vyjmutý z pece

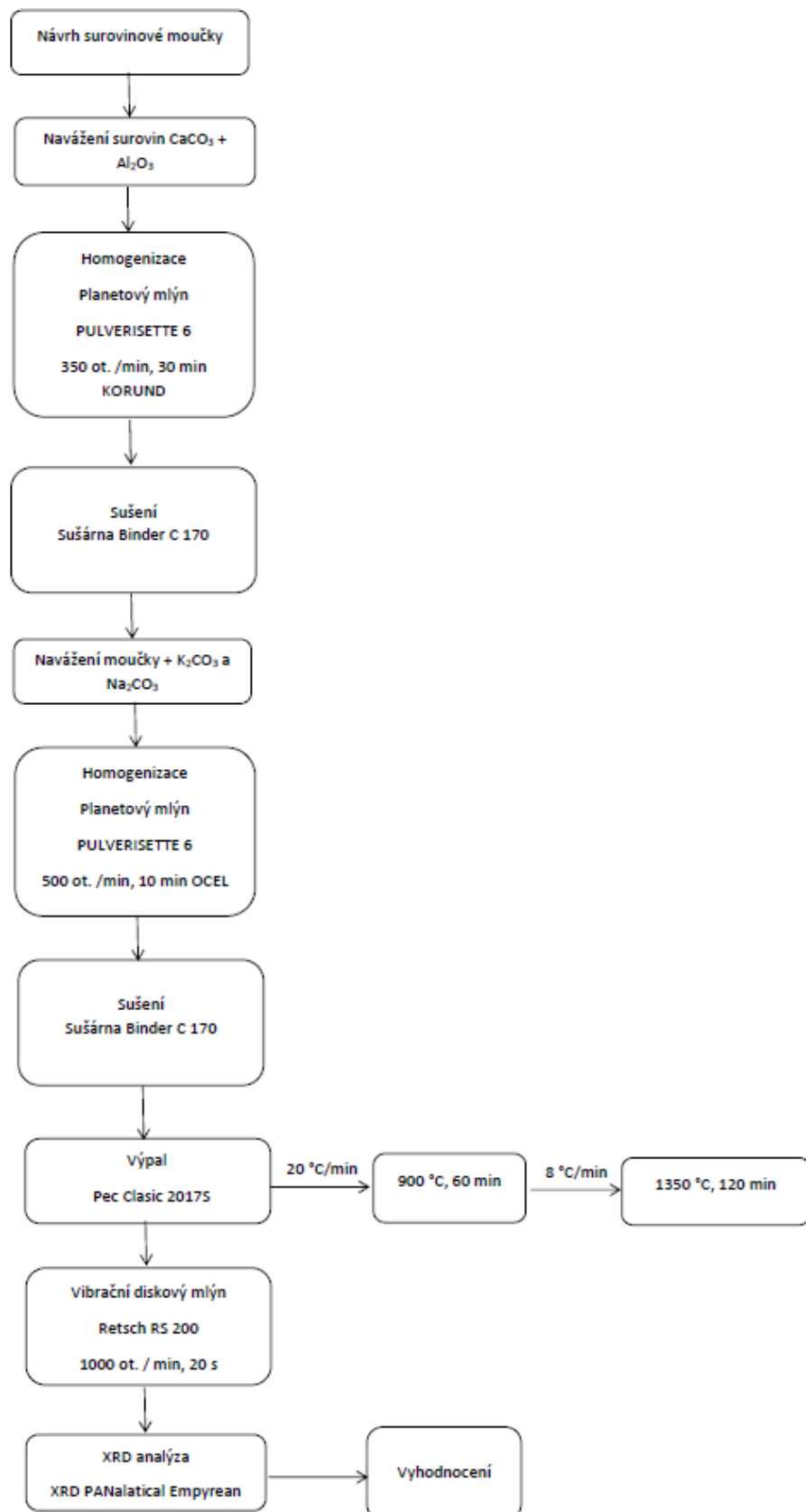
Tab. 4: Složení surovinových směsí vzorků s alkáliemi

Ozn. Vzorku	CaCO <sub>3</sub> [g]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [g]	Na <sub>2</sub> O [%]	Na <sub>2</sub> O [g]	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> [g]	K <sub>2</sub> O [%]	K <sub>2</sub> O [g]	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> [g]
<b>1,5 % Na<sub>2</sub>O</b>	22,395	7,605	<b>1,5</b>	0,45	0,7695	<b>0</b>	0	0
<b>2 % Na<sub>2</sub>O</b>	22,395	7,605	<b>2</b>	0,6	1,0260	<b>0</b>	0	0
<b>3,5 % Na<sub>2</sub>O</b>	22,395	7,605	<b>3,5</b>	1,05	1,7956	<b>0</b>	0	0
<b>4 % Na<sub>2</sub>O</b>	22,395	7,605	<b>4</b>	1,2	2,0521	<b>0</b>	0	0
<b>5 % Na<sub>2</sub>O</b>	22,395	7,605	<b>5</b>	1,5	2,5651	<b>0</b>	0	0
<b>5,5 % Na<sub>2</sub>O</b>	22,395	7,605	<b>5,5</b>	1,65	2,8216	<b>0</b>	0	0
<b>6 % Na<sub>2</sub>O</b>	22,395	7,605	<b>6</b>	1,8	3,0781	<b>0</b>	0	0
<b>1,5 % Na<sub>2</sub>O + 0,5 % K<sub>2</sub>O</b>	22,395	7,605	<b>1,5</b>	0,45	0,7695	<b>0,5</b>	0,15	0,2201
<b>2 % Na<sub>2</sub>O + 0,5 % K<sub>2</sub>O</b>	22,395	7,605	<b>2</b>	0,6	1,0260	<b>0,5</b>	0,15	0,2201
<b>3,5 % Na<sub>2</sub>O + 0,5 % K<sub>2</sub>O</b>	22,395	7,605	<b>3,5</b>	1,05	1,7956	<b>0,5</b>	0,15	0,2201
<b>4 % Na<sub>2</sub>O + 0,5 % K<sub>2</sub>O</b>	22,395	7,605	<b>4</b>	1,2	2,0521	<b>0,5</b>	0,15	0,2201
<b>5 % Na<sub>2</sub>O + 0,5 % K<sub>2</sub>O</b>	22,395	7,605	<b>5</b>	1,5	2,5651	<b>0,5</b>	0,15	0,2201
<b>5,5 % Na<sub>2</sub>O + 0,5 % K<sub>2</sub>O</b>	22,395	7,605	<b>5,5</b>	1,65	2,8216	<b>0,5</b>	0,15	0,2201
<b>6 % Na<sub>2</sub>O + 0,5 % K<sub>2</sub>O</b>	22,395	7,605	<b>6</b>	1,8	3,0781	<b>0,5</b>	0,15	0,2201
<b>1,5 % Na<sub>2</sub>O + 1 % K<sub>2</sub>O</b>	22,395	7,605	<b>1,5</b>	0,45	0,7695	<b>1</b>	0,3	0,4401
<b>2 % Na<sub>2</sub>O + 1 % K<sub>2</sub>O</b>	22,395	7,605	<b>2</b>	0,6	1,0260	<b>1</b>	0,3	0,4401
<b>3,5 % Na<sub>2</sub>O + 1 % K<sub>2</sub>O</b>	22,395	7,605	<b>3,5</b>	1,05	1,7956	<b>1</b>	0,3	0,4401
<b>4 % Na<sub>2</sub>O + 1 % K<sub>2</sub>O</b>	22,395	7,605	<b>4</b>	1,2	2,0521	<b>1</b>	0,3	0,4401
<b>5 % Na<sub>2</sub>O + 1 % K<sub>2</sub>O</b>	22,395	7,605	<b>5</b>	1,5	2,5651	<b>1</b>	0,3	0,4401
<b>5,5 % Na<sub>2</sub>O + 1 % K<sub>2</sub>O</b>	22,395	7,605	<b>5,5</b>	1,65	2,8216	<b>1</b>	0,3	0,4401
<b>6 % Na<sub>2</sub>O + 1 % K<sub>2</sub>O</b>	22,395	7,605	<b>6</b>	1,8	3,0781	<b>1</b>	0,3	0,4401
<b>1,5 % Na<sub>2</sub>O + 0,5 % K<sub>2</sub>O</b>	22,395	7,605	<b>1,5</b>	0,45	0,7695	<b>1,5</b>	0,45	0,6602
<b>2 % Na<sub>2</sub>O + 1,5 % K<sub>2</sub>O</b>	22,395	7,605	<b>2</b>	0,6	1,0260	<b>1,5</b>	0,45	0,6602
<b>3,5 % Na<sub>2</sub>O + 1,5 % K<sub>2</sub>O</b>	22,395	7,605	<b>3,5</b>	1,05	1,7956	<b>1,5</b>	0,45	0,6602
<b>4 % Na<sub>2</sub>O + 1,5 % K<sub>2</sub>O</b>	22,395	7,605	<b>4</b>	1,2	2,0521	<b>1,5</b>	0,45	0,6602
<b>5 % Na<sub>2</sub>O + 1,5 % K<sub>2</sub>O</b>	22,395	7,605	<b>5</b>	1,5	2,5651	<b>1,5</b>	0,45	0,6602
<b>5,5 % Na<sub>2</sub>O + 1,5 % K<sub>2</sub>O</b>	22,395	7,605	<b>5,5</b>	1,65	2,8216	<b>1,5</b>	0,45	0,6602
<b>6 % Na<sub>2</sub>O + 1,5 % K<sub>2</sub>O</b>	22,395	7,605	<b>6</b>	1,8	3,0781	<b>1,5</b>	0,45	0,6602

### 3.3.1 Vývojový diagram 1. etapy



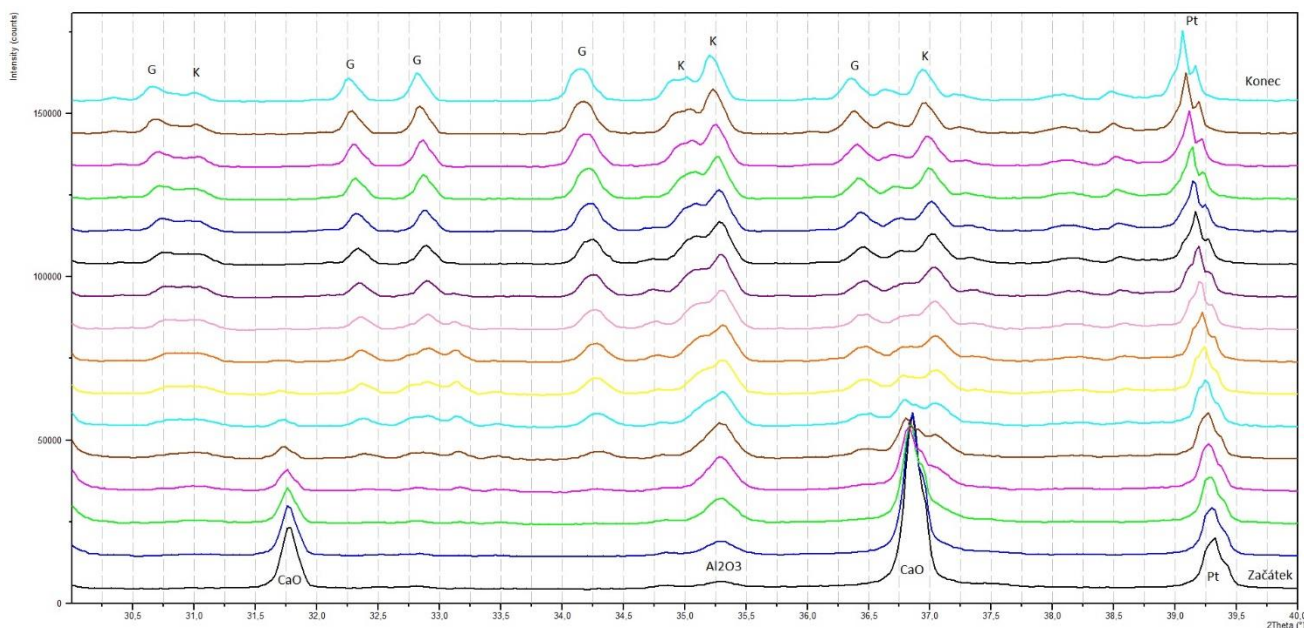
### 3.3.2 Vývojový diagram 2. etapy



## 4 Výsledky práce a diskuze výsledků

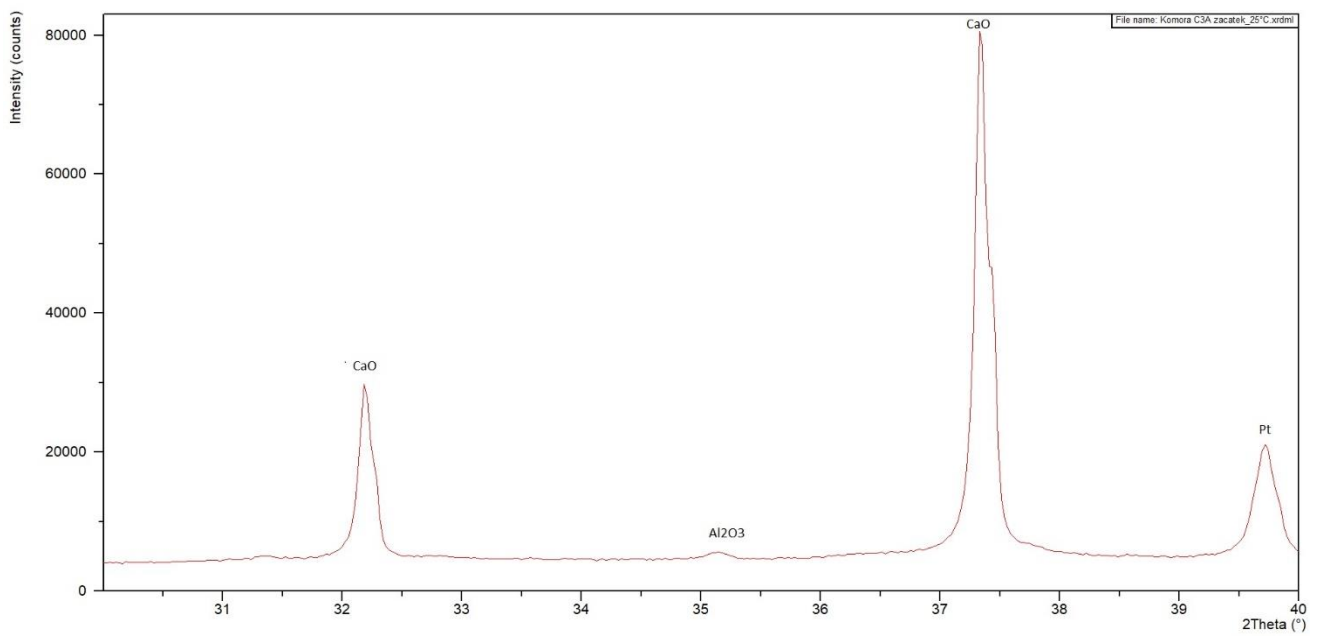
### 4.1 Výsledky HTK-XRD analýzy

Tato analýza byla provedena pro zjištění optimální teploty výpalu  $C_3A$ . Během této analýzy však k tvorbě minerálu  $C_3A$  vůbec nedošlo, začaly se vytvářet zcela jiné minerály. Výsledky jsou znázorněny na Obr. 12.

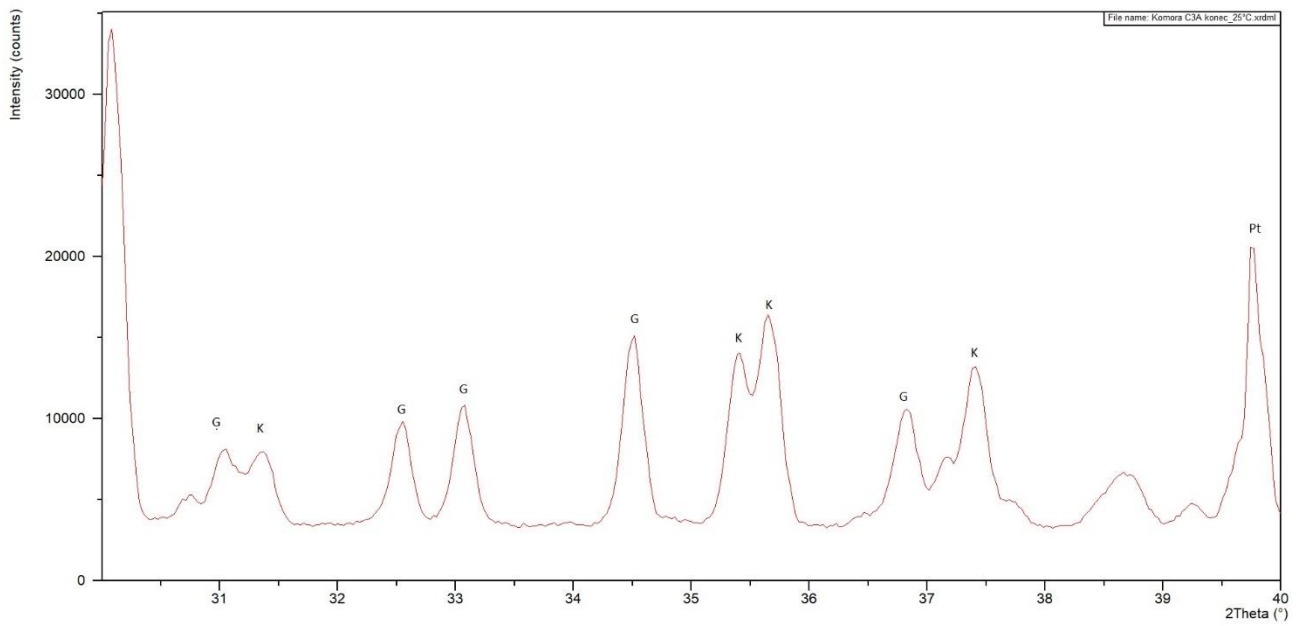


Obr. 12: Výsledky HTK analýzy, kde (CaO) = vápno CaO, (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = korund Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (Pt) = platina, (G) = grossit CA<sub>2</sub> a (K)=krotit CA

Z výsledků této analýzy je patrné, že k tvorbě  $C_3A$  vůbec nedošlo, to je nejspíše způsobeno tím, že při této analýze dochází k výpalu na platinové destičce ve velmi tenké vrstvě, navíc v suspenzi isopropanolu. Tím pádem je velmi limitní, aby se mezi sebou potkávali částice a reagovali. Nejspíše proto  $C_3A$  nevznikl, jelikož je to poměrně složitý systém. Ovšem podle výsledků je patrné, že v rozmezí teplot 1200–1250 °C dochází k zániku vápna CaO a k vzniku hlinitanových fází grossitu CA<sub>2</sub> a krotitu CA. Je tedy viditelné, při kterých teplotách začínají hlinitokřemičitany vznikat. Na Obr. 13 a 14 jsou detailně ukázány výsledky začátku a konce HTK analýzy. Na Obr. 13 jsou přítomny vstupní suroviny vápno CaO a korund SiO<sub>2</sub>, který má malou intenzitu, jelikož byl použit v amorfnní fázi. Přítomnost platiny je způsobena platinovou podkladní destičkou zařízení. Na Obr. 14 jsou znázorněny vzniklé minerály grossit CA<sub>2</sub> a krotit CA.

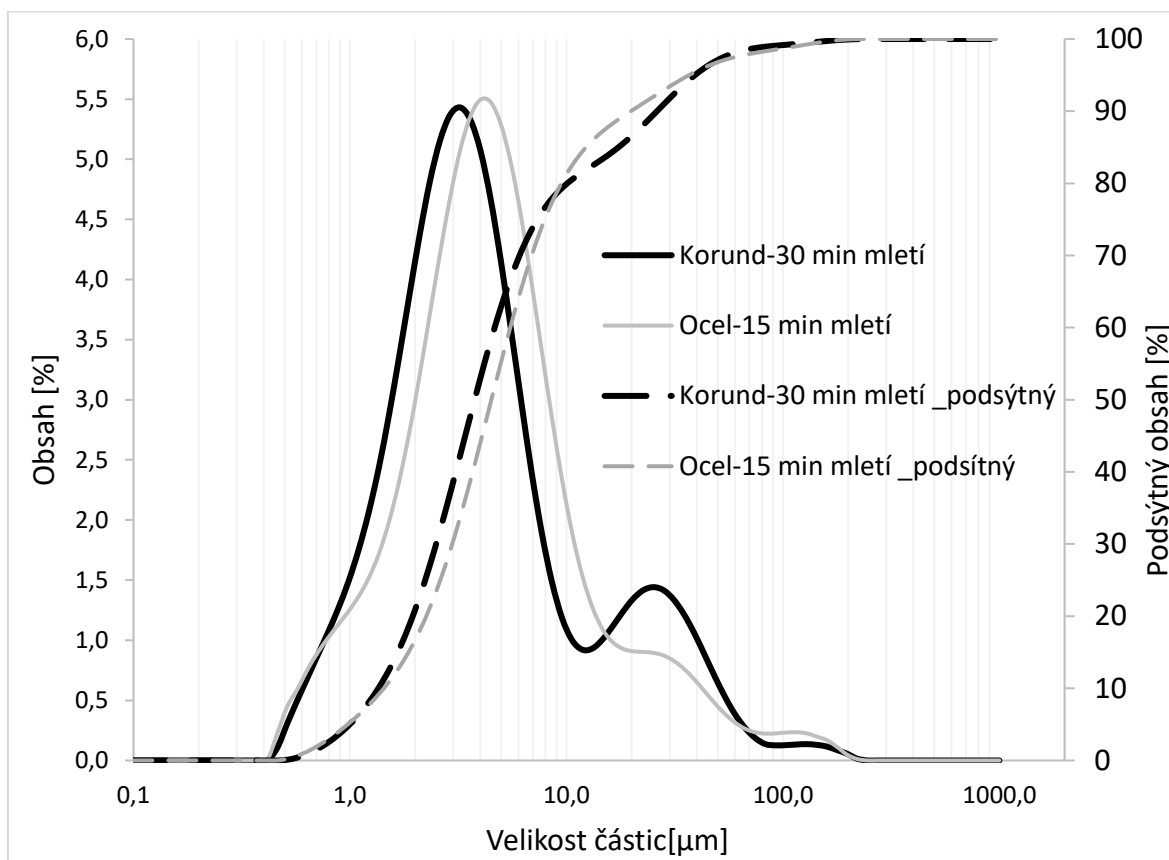


Obr.13: Začátek HTK analýzy



Obr. 14: Konec HTK analýzy

## 4.2 Výsledky laserové granulometrie



Obr. 15: Laserová granulometrie surovinové moučky mleté v korundové a v ocelové kapsli

Výsledky laserové granulometrie ukazují, že rozložení velikosti částic moučky mleté v ocelové kapsli po dobu 15 minut a v korundové kapsli po dobu 30 minut je velmi podobné. Ovšem u moučky mleté v ocelové kapsli je vyšší zastoupení částic v rozmezí od 10 do 100 μm.

## 4.3 Výsledky XRF analýzy

XRF analýza surovinových mouček byla prováděna z důvodu možné kontaminace železem při mletí v ocelové kapsli. Dle výsledků je patrné, že kontaminace železem je minimální, konkrétně 0,21 %. Kompletní výsledky jsou zobrazeny v Tab. 5.

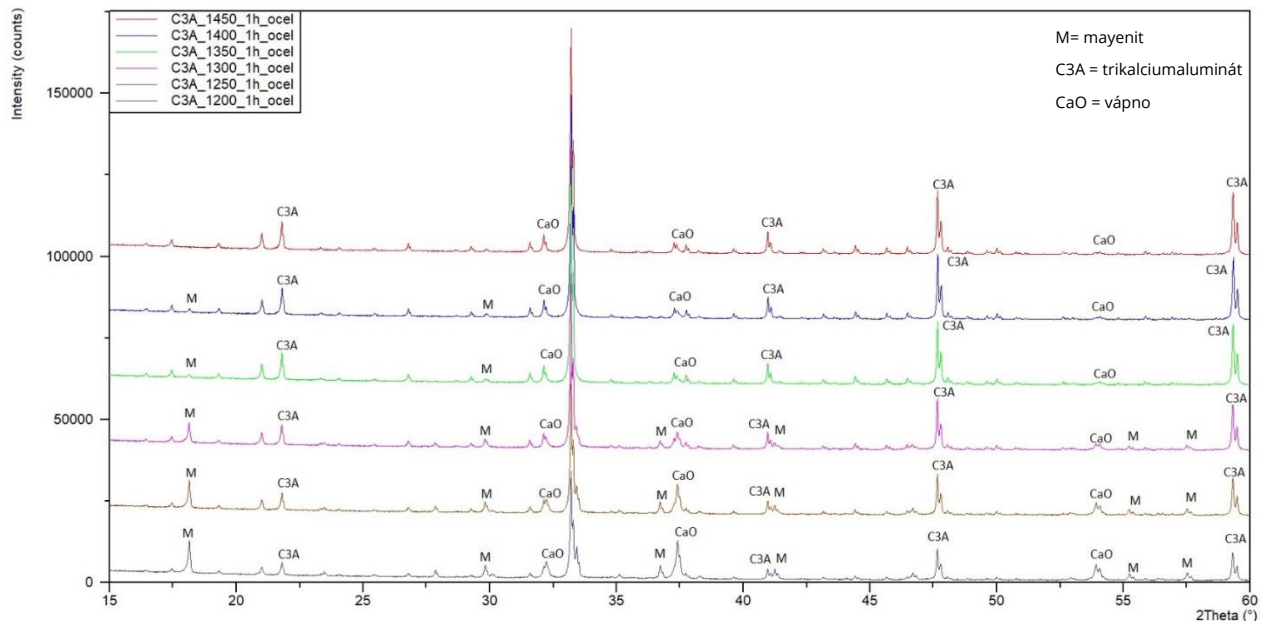
	OCEL [%]	KORUND [%]
SiO <sub>2</sub>	0	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36,521	37,109
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,21	0
CaO	63,268	62,891
MgO	0	0
Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0
K <sub>2</sub> O	0	0
SO <sub>3</sub>	0	0
TiO <sub>2</sub>	0	0
MnO	0	0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0	0

Tab. 5: Výsledky XRF analýzy

## 4.4 Výsledky XRD analýzy

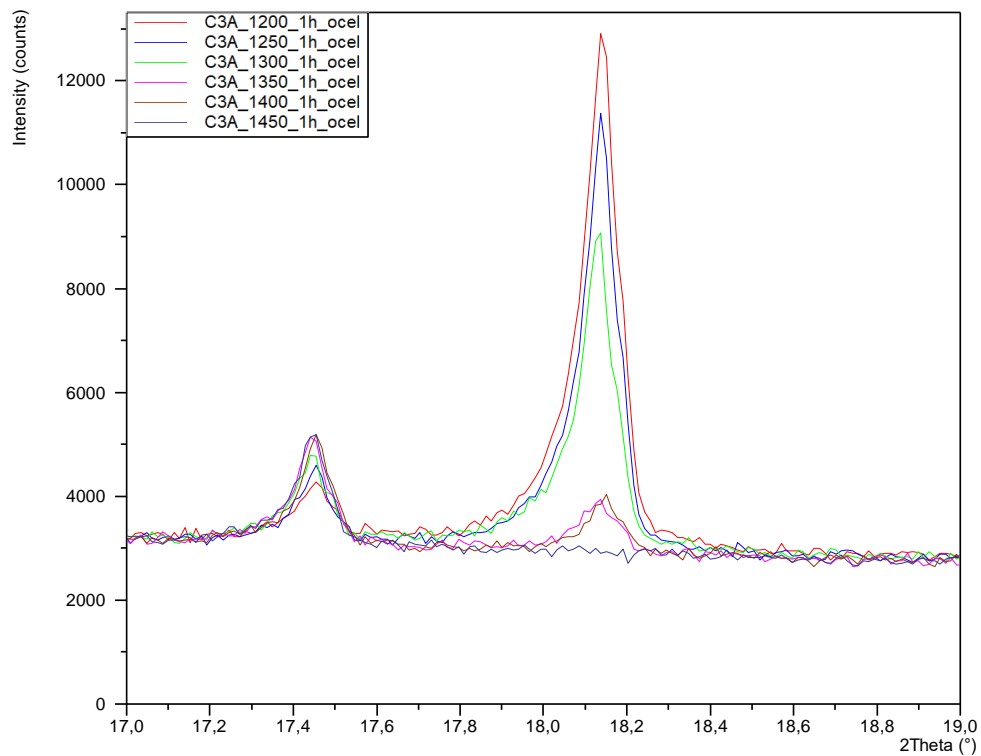
### 4.4.1 Kvalitativní a kvantitativní fázová analýza

Vyhodnocení vzorků pomocí XRD analýzy, které byly mlety v ocelové kapsli a prošly dvoufázovým výpalem při 900 °C s izotermickou výdrží 60 minut a poté 1200, 1250, 1300, 1350, 1400 a 1450 °C je zobrazeno na Obr. 16.



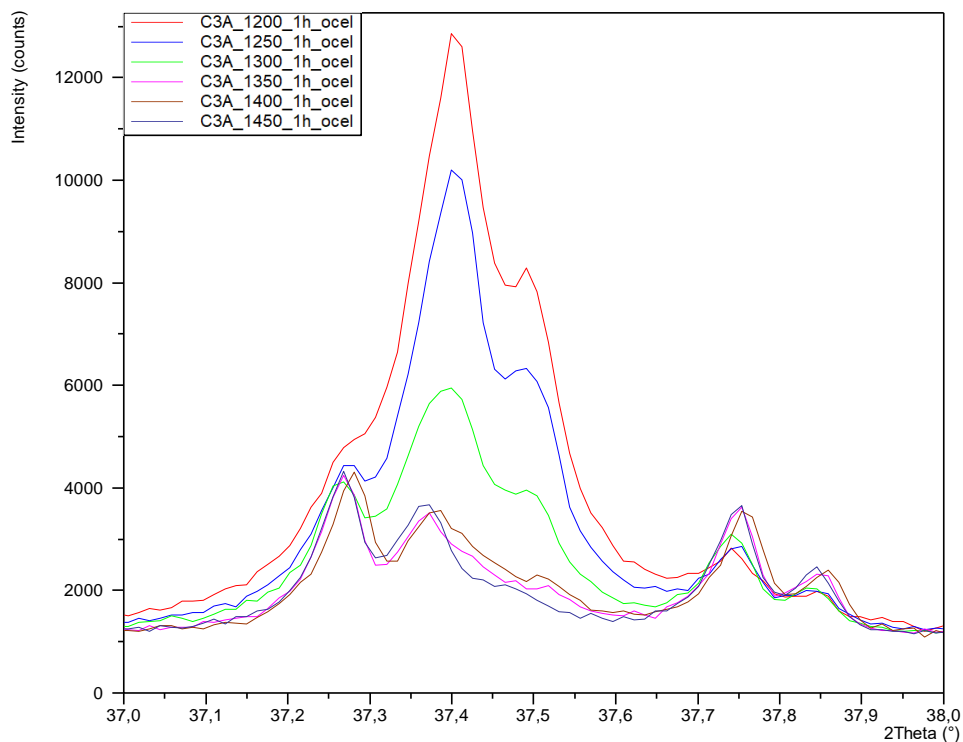
Obr. 16: Difraktogram vzorků mletých v ocelové kapsli s různými teplotami výpalu

Z difraktogramů je patrné, že zvyšující se teplota výpalu má vliv na tvorbu C<sub>3</sub>A. Jak ukazují detailní snímky z oblasti 17,0 – 19,0° úhlu 2θ (viz Obr. 17), je zřejmé, že se zvyšující teplotou ubývá intenzita minerálu mayenitu (M) na úhlu 18,1° 2θ a zvyšuje se intenzita peaku C<sub>3</sub>A na úhlu 17,4° 2θ.



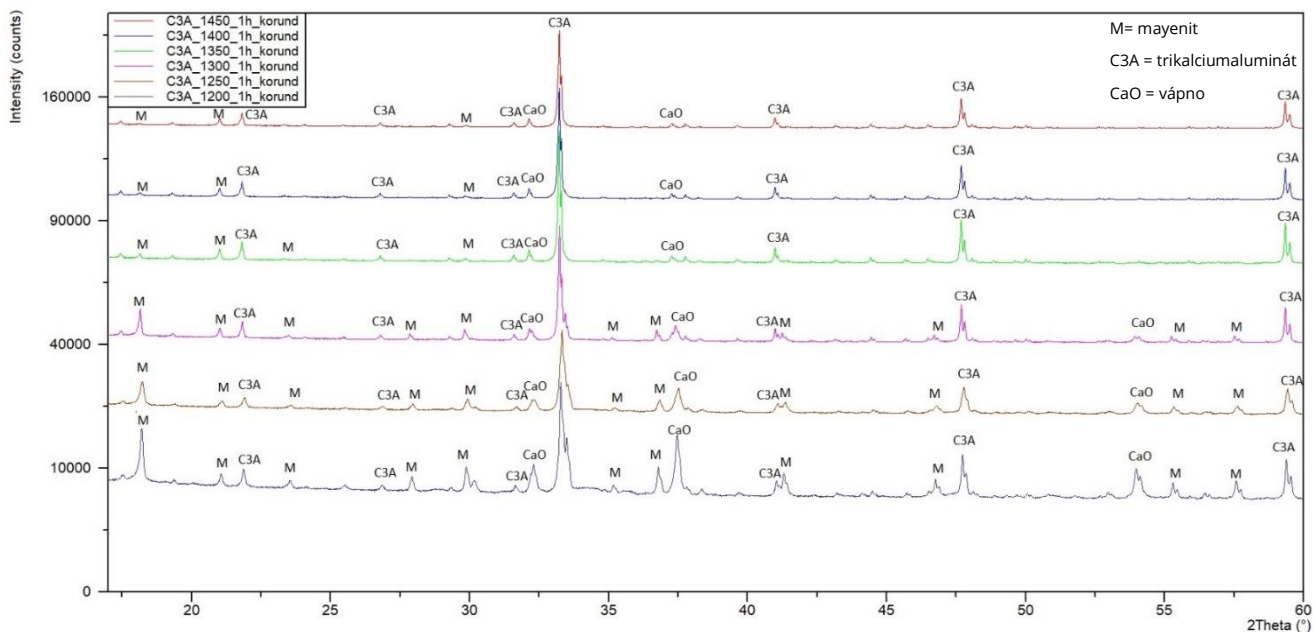
Obr. 17: Detailní snímek z oblasti 17,0 – 19,0° úhlu 2θ (mletí v ocelové kapsli)

Na detailním snímku z oblasti 37,0 – 38,0° 2θ (viz Obr. 18), kde se nachází peak vápna CaO je situace podobná, se zvyšující teplotou výpalu tento peak ztrácí na intenzitě.



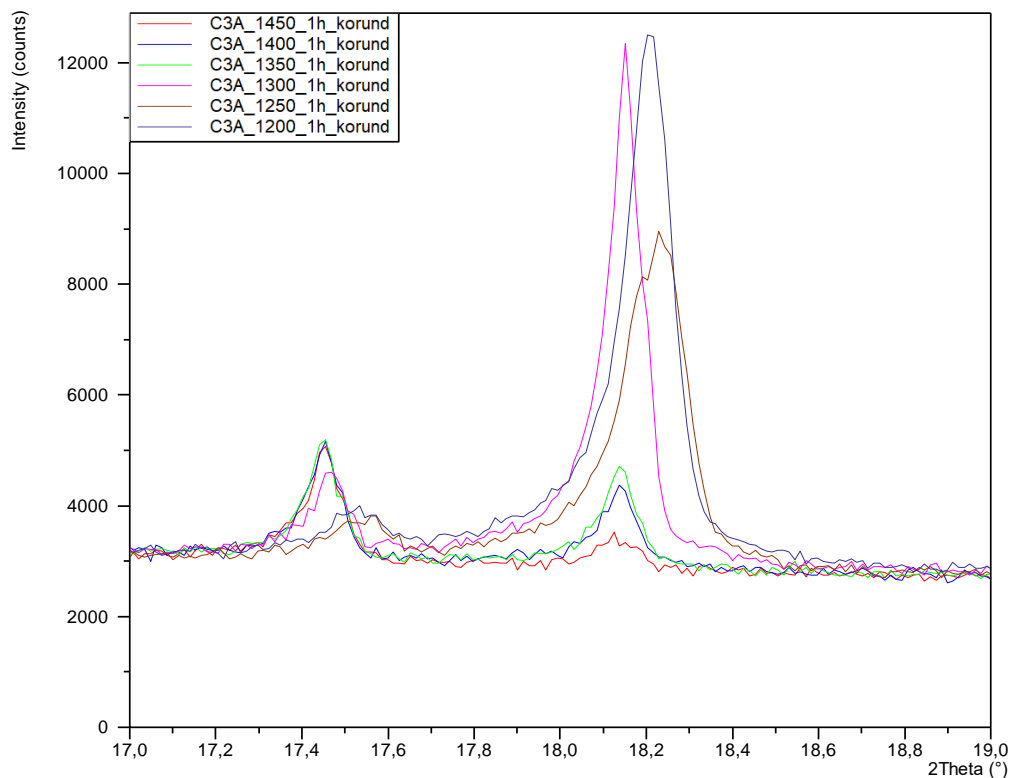
Obr. 18: Detailní snímek z oblasti 37,0 – 38,0° úhlu 2θ (mletí v ocelové kapsli)

Obdobná situace nastává u vzorků mletých v korundové kapsli, které byly vypáleny stejným postupem. Výsledky těchto vzorků jsou zobrazeny na Obr. 19.

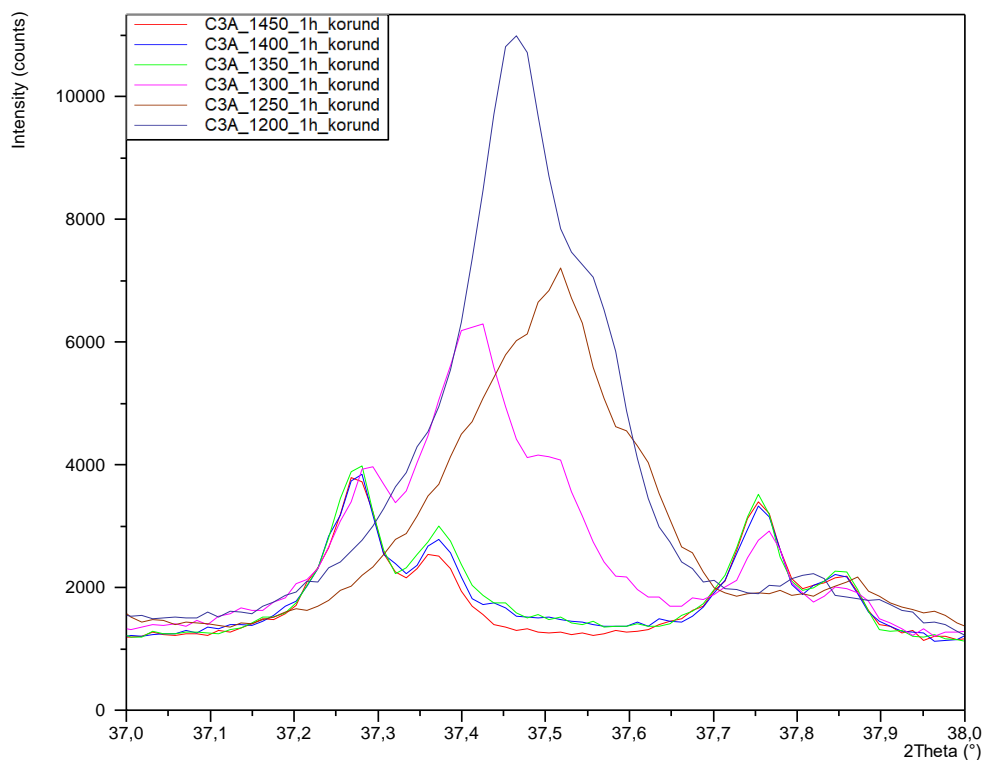


Obr. 19: Difraktogram vzorků mletých v korundové kapsli s různými teplotami výpalu

I zde je znatelný úbytek mayenitu v oblasti 17,4° (viz Obr. 20) a úbytek vápna CaO (viz Obr. 21).



Obr. 20: Detailní snímek z oblasti 17,0 – 19,0° úhlu 2θ (mletí v korundové kapsli)



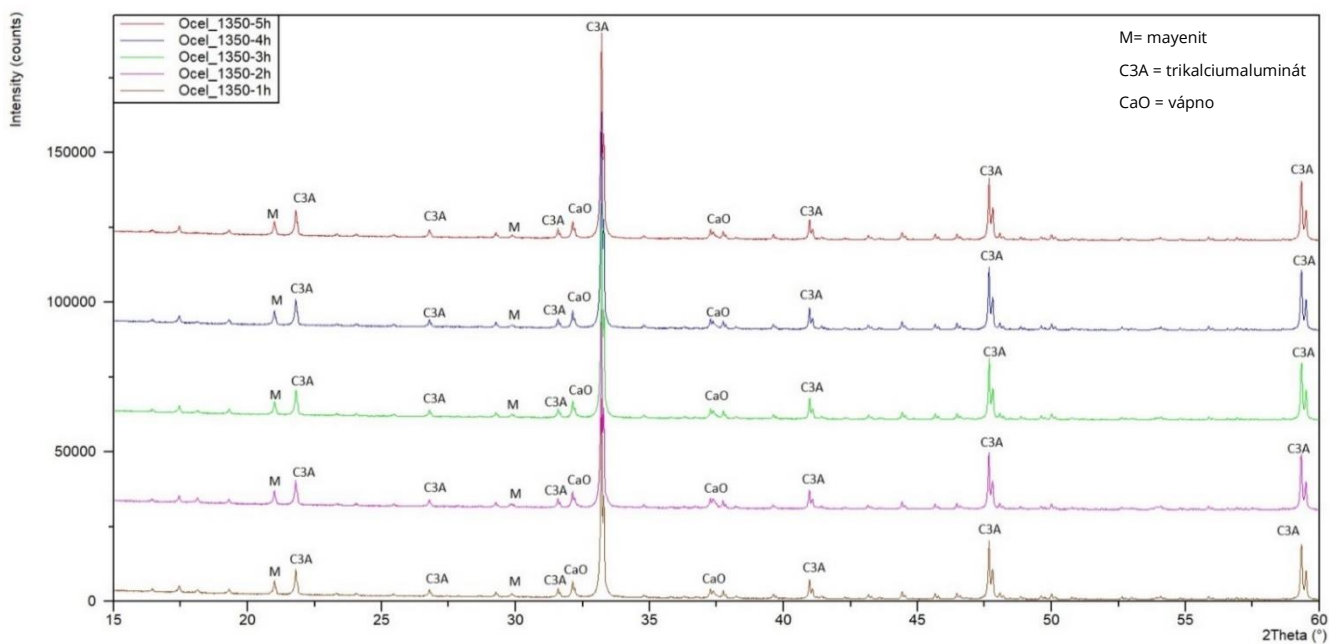
Obr. 21: Detailní snímek z oblasti 37,0 – 38,0° úhlu 2θ (mletí v korundové kapsli)

Podle RTG snímků je patrné, že nejčistší C<sub>3</sub>A vznikl při teplotě 1450 °C, ovšem je ve vzorku stále přítomno vápno CaO a minerál mayenit, nemožnost reakce těchto složek je nejspíše způsobena nedostatečným zdrobněním korundové složky surovinové složky.

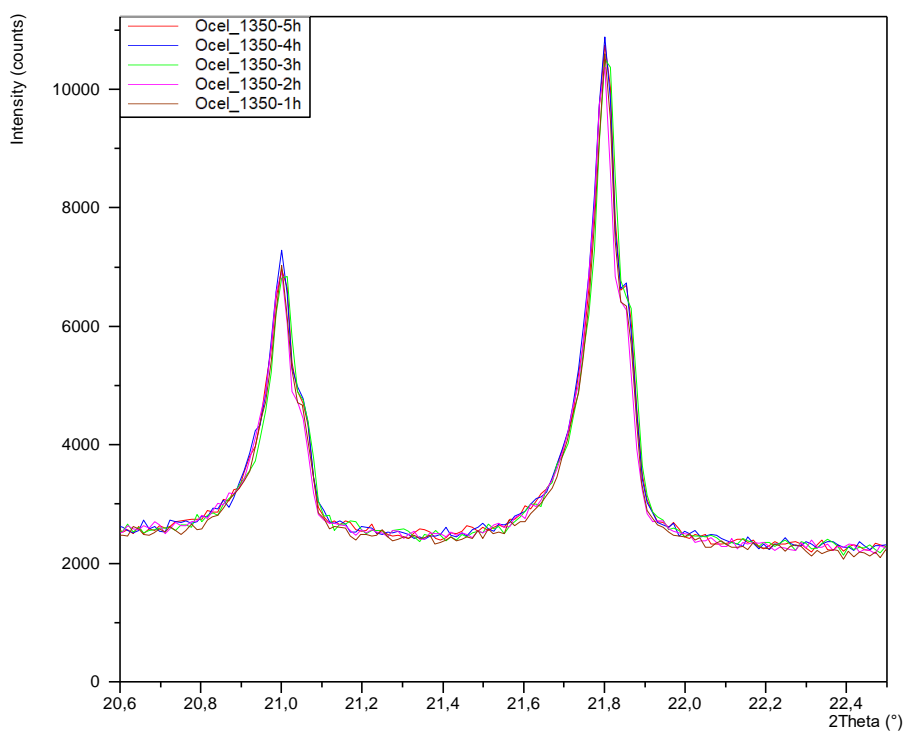
V další sérii výpalu byla pro homogenizaci surovinové moučky opět použita ocelová i korundová kapsle. Výpal probíhal opět dvoufázově, kde v prvním kroku došlo ke kalcinaci při 900 °C při výdrži 60 minut, dále výpal probíhal při teplotě 1350 °C s různými izotermickými výdržemi 120, 180, 240 a 300 minut. Izotermická výdrž byla navýšena z důvodu doreagování již zmiňovaného mayenitu a vápna CaO. Výsledky vzorků mletých v ocelové kapsli jsou zobrazeny na Obr. 22.

Dle těchto výsledků je zřejmé, že zvýšení izotermické výdrže nemá vliv na zvýšení čistoty C<sub>3</sub>A. Neschopnost doreagování vápna a mayenitu je tedy nejspíše způsobena nedostatečným zdrobněním surovinové moučky. Na Obr. 23 a 24 jsou detailně znázorněny peaky mayenitu a vápna CaO vypálených vzorků. Peak mayenitu se nachází

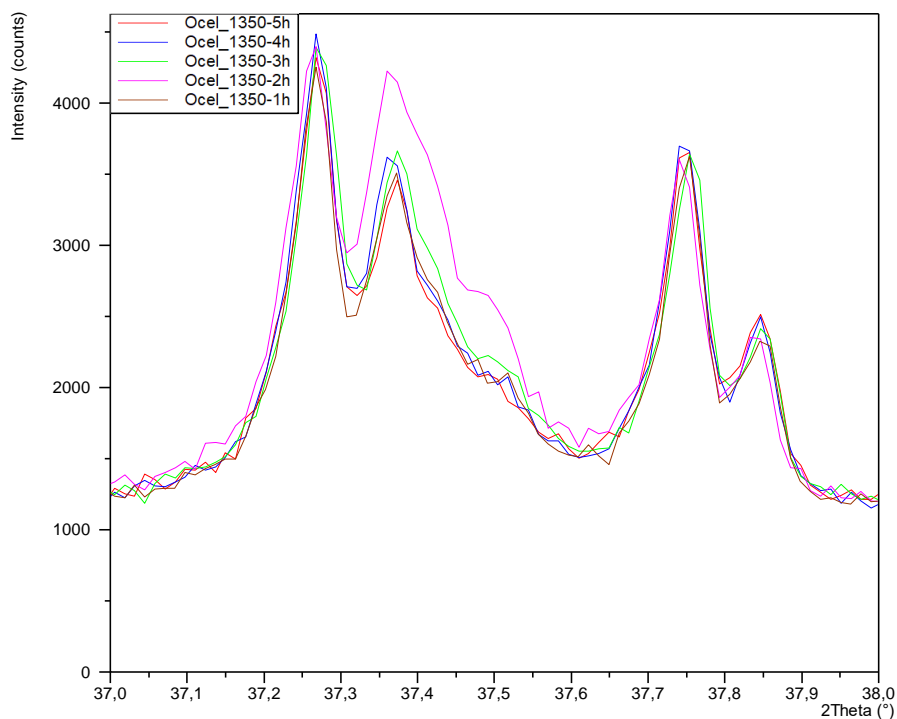
na  $21,0^\circ$  úhlu  $2\theta$ , je patrné, že všechny vzorky jsou prakticky totožné. Na Obr. 24 je pak detail peaku vápna CaO na  $37,4^\circ$  úhlu  $2\theta$ , zde je situace podobná.



Obr. 22: Difraktogram vzorků mletých v ocelové kapsli s různými izotermickými výdržemi

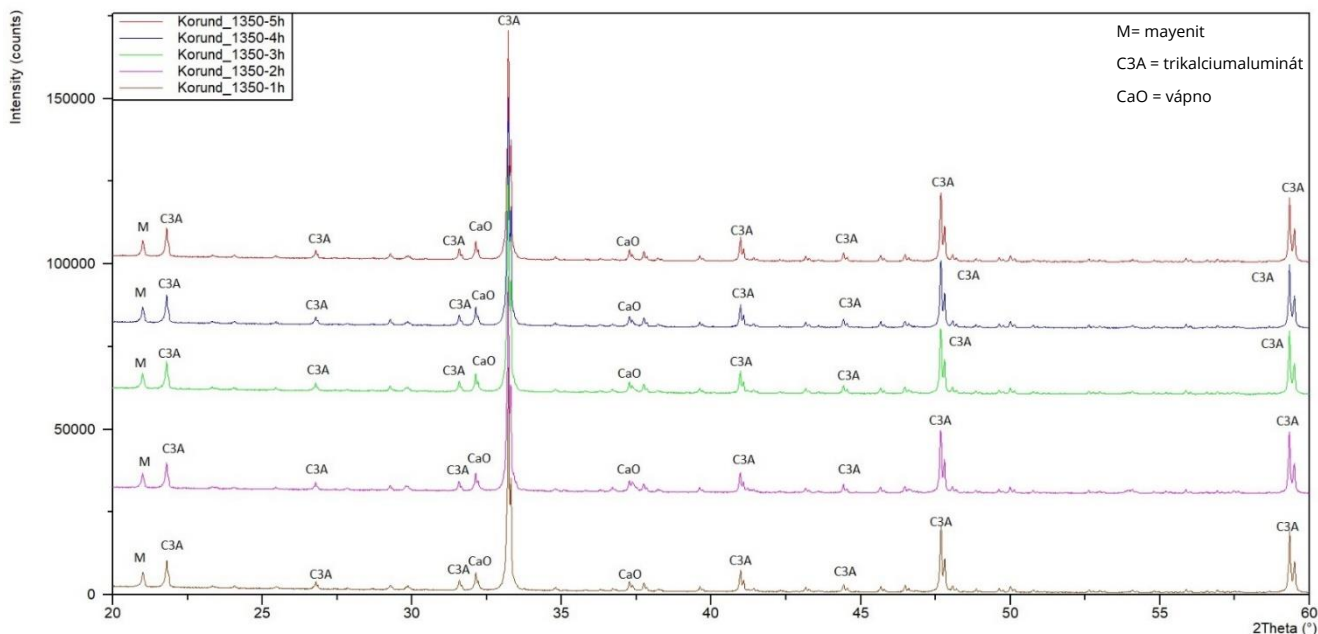


Obr. 23: Detailní snímek z oblasti  $20,6 - 22,5^\circ$  úhlu  $2\theta$  (mletí v ocelové kapsli)



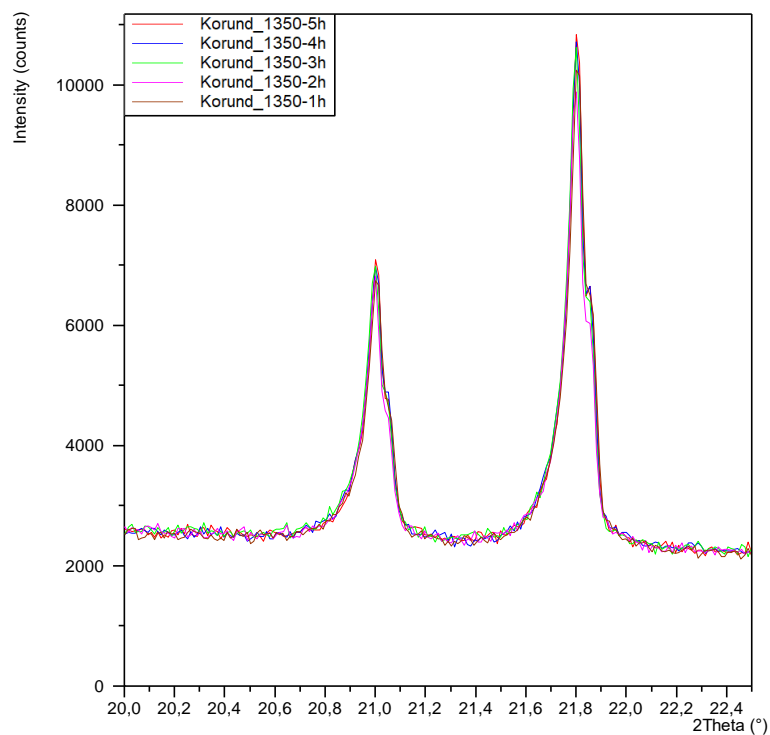
Obr. 24: Detailní snímek z oblasti 37,0 – 38,0° úhlu 2θ (mletí v ocelové kapsli)

Při vyhodnocení vzorků mletých v korundové kapsli je zřejmé, že výsledky jsou opět velmi podobné (viz Obr. 25).



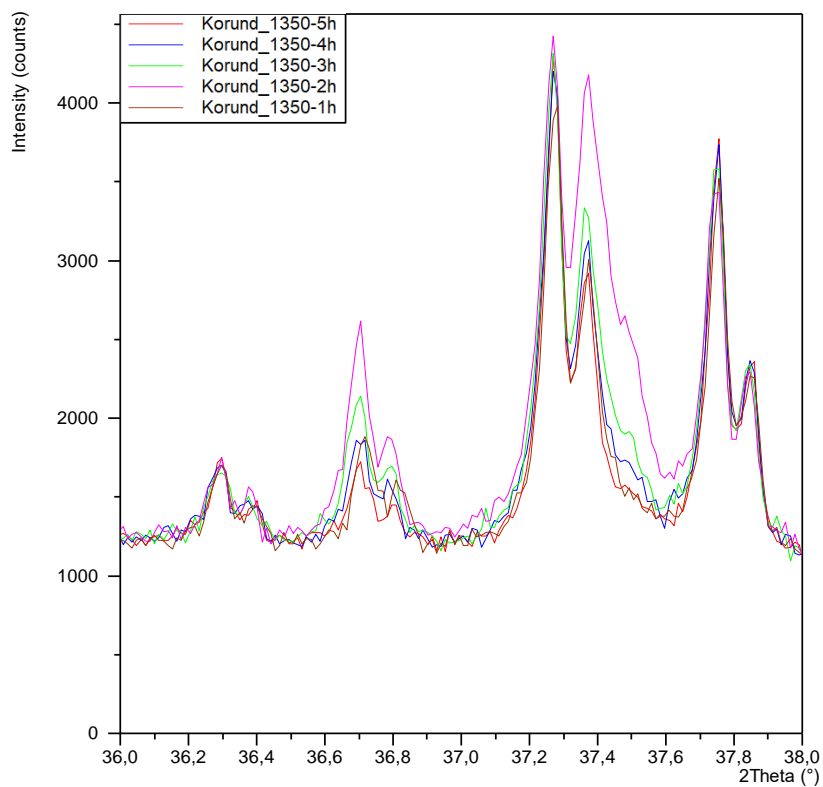
Obr. 25: Difraktogram vzorků mletých v korundové kapsli s různými výdržemi

Při pohledu na detailní snímek peaku 21,0° úhlu 2θ je znovu patrné, že izotermická výdrž neměla vliv na doreagování toho minerálu.



Obr. 26: Detailní snímek z oblasti 20,0 – 22,5° úhlu 2θ (mletí v korundové kapsli)

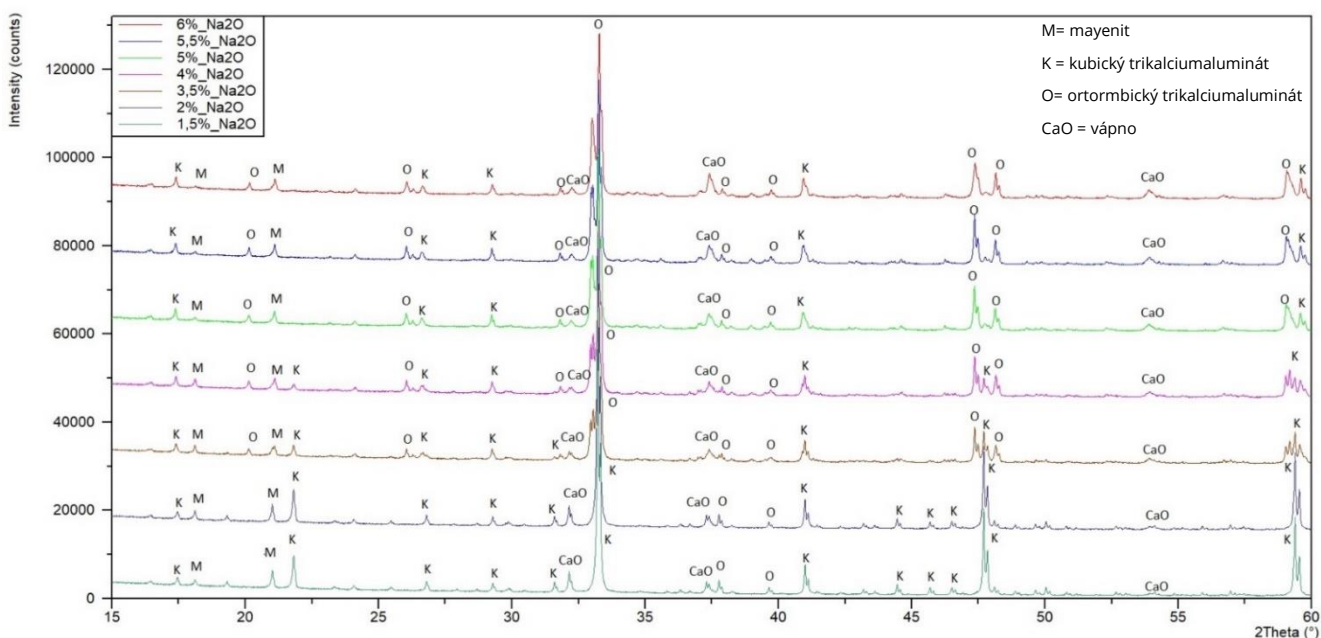
Na Obr. 27 je pak znázorněn peak vápna CaO v oblasti 37,3° úhlu 2θ.



Obr. 27: Detailní snímek z oblasti 36,0 – 38,0° úhlu 2θ (mletí v korundové kapsli)

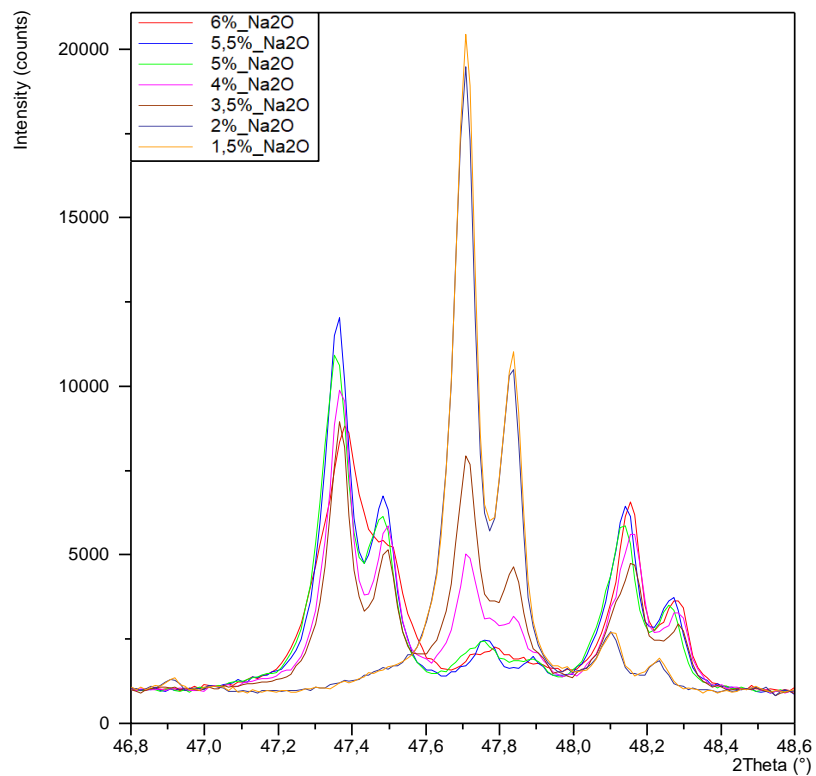
Na základě těchto výsledků lze konstatovat, že prodloužení izotermické výdrže při tomto mechanismu výroby nemá vliv na čistotu C<sub>3</sub>A.

V druhé etapě experimentu byly do struktury C<sub>3</sub>A záměrně přidávány ionty Na a K, složení surovinových mouček viz Tab. 4. Všechny vzorky byly mlety v korundové kapsli a vypalovány dvoufázově na teplotu 900 °C s izotermickou výdrží 60 minut a následně na 1350 °C s výdrží 120 minut. Nejprve bylo do surovinové moučky přidáváno pouze určité množství Na<sub>2</sub>O bez K<sub>2</sub>O, a to ve formě uhličitanu sodného Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Předpokládalo se, že Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bude fungovat i jako tavivo, proto byla teplota snížena na 1350 °C, i když vzorky v předchozích výpalech dosahovali vyšší čistoty C<sub>3</sub>A při teplotách 1450 °C. Na Obr. 28 jsou znázorněny výsledky vzorků s obsahem Na<sub>2</sub>O.

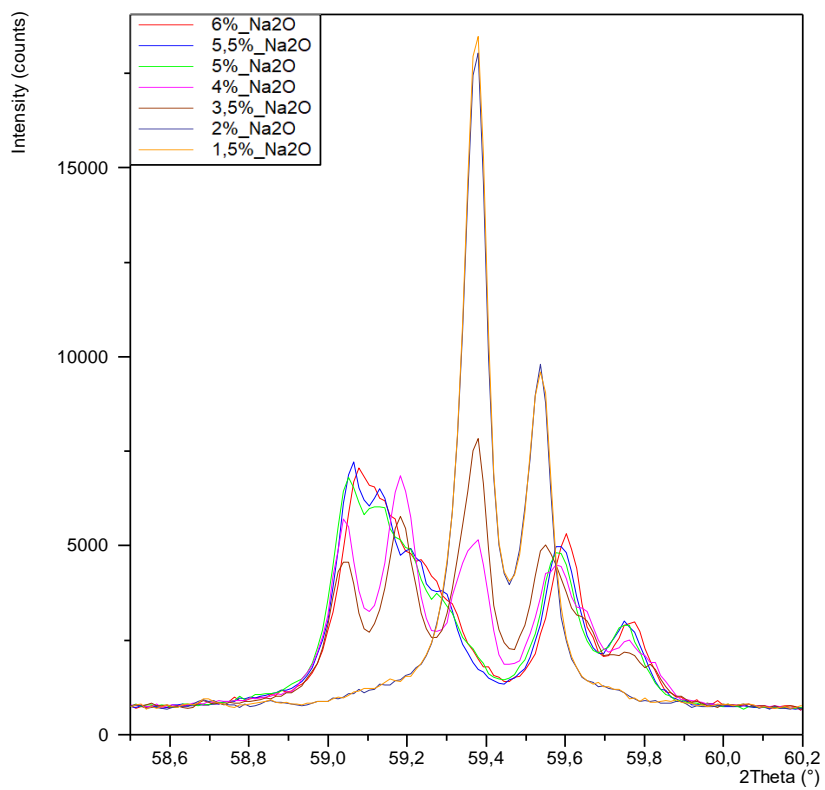


Obr. 28: Difraktogram vzorků s obsahem Na<sub>2</sub>O

Dle těchto výsledků je patrné, že se zvyšujícím se obsahem Na<sub>2</sub>O se postupně mění kubická forma C<sub>3</sub>A na formu ortorombickou, což bylo předpokládáno podle literatury [9]. Při pohledu na detailní snímky v oblastech 46,8 – 48,6° úhlu 2θ a 58,5 – 60,0° úhlu 2θ je tento přechod viditelný na změně peaků. Tyto detaily jsou zobrazeny na Obr. 29 a 30.

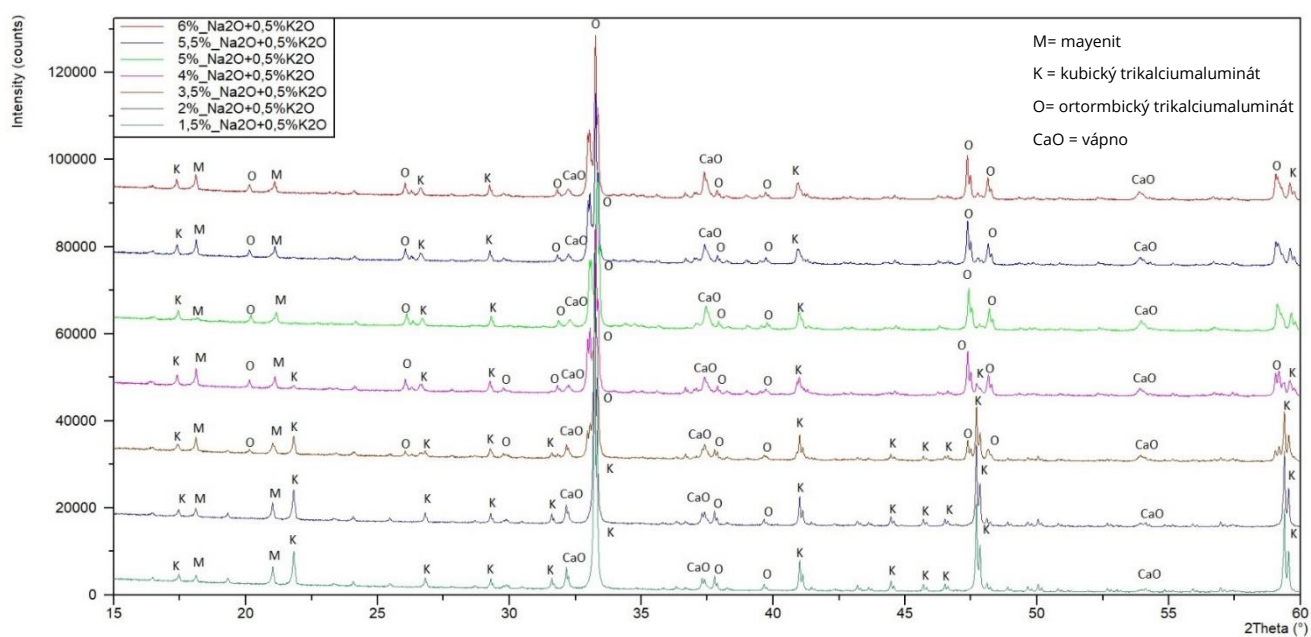


Obr. 29: Detailní snímek z oblasti 46,8 – 48,6° úhlu 2θ

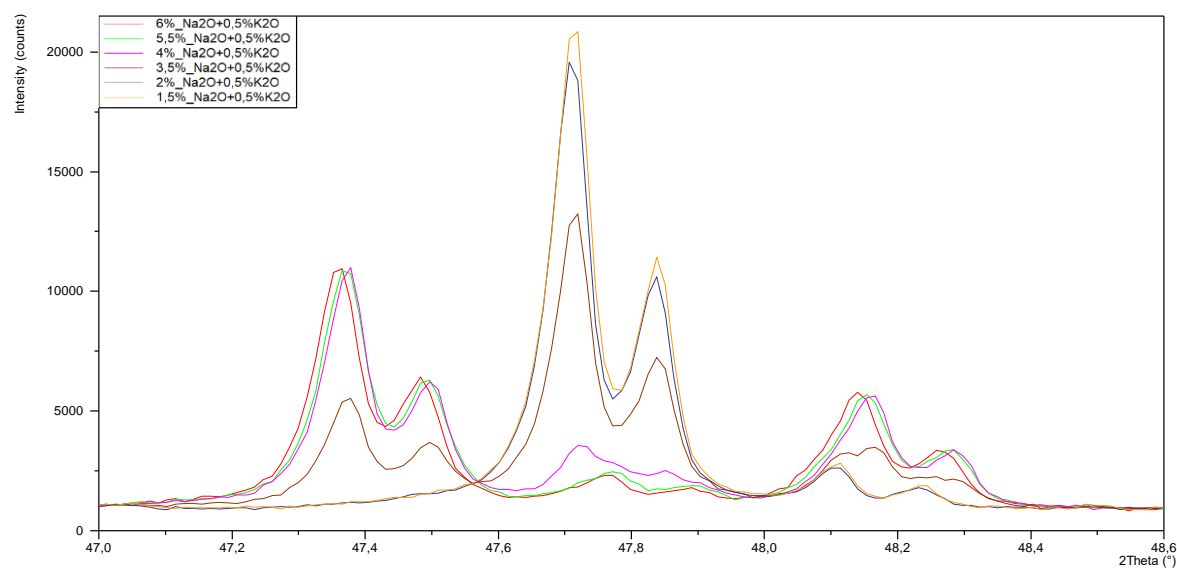


Obr. 30: Detailní snímek z oblasti 46,8 – 48,6° úhlu 2θ

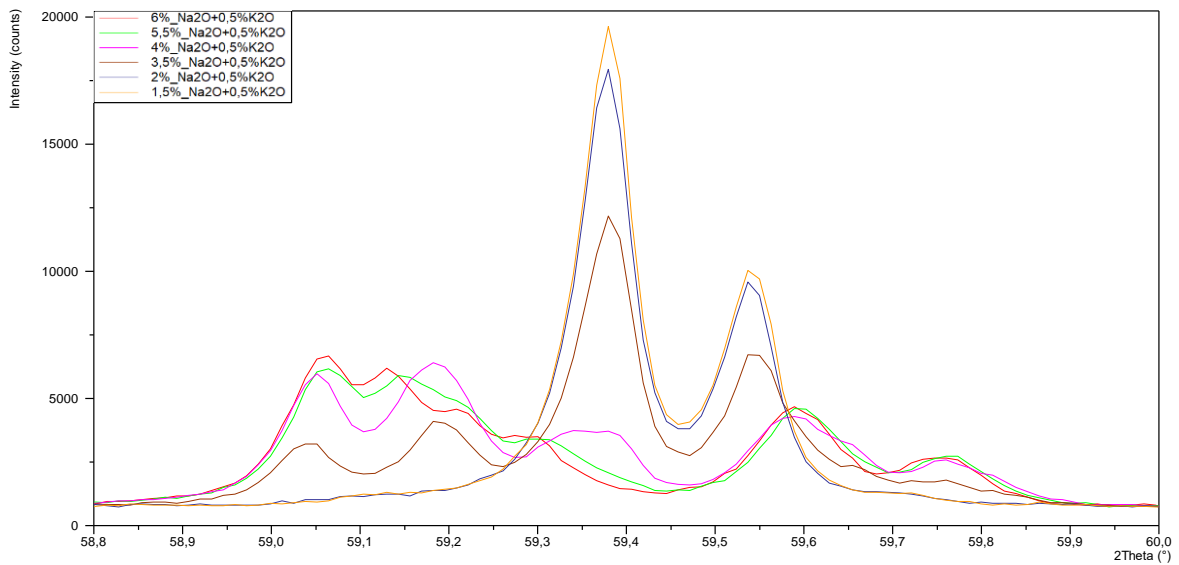
Dále byl k Na<sub>2</sub>O dávkován K<sub>2</sub>O ve formě K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> v množství 0,5 %. Na<sub>2</sub>O byl dávkován stejným způsobem. Výsledky jsou na Obr. 31.



Obr. 31: Difraktogram vzorků s obsahem Na<sub>2</sub>O a 0,5 % K<sub>2</sub>O



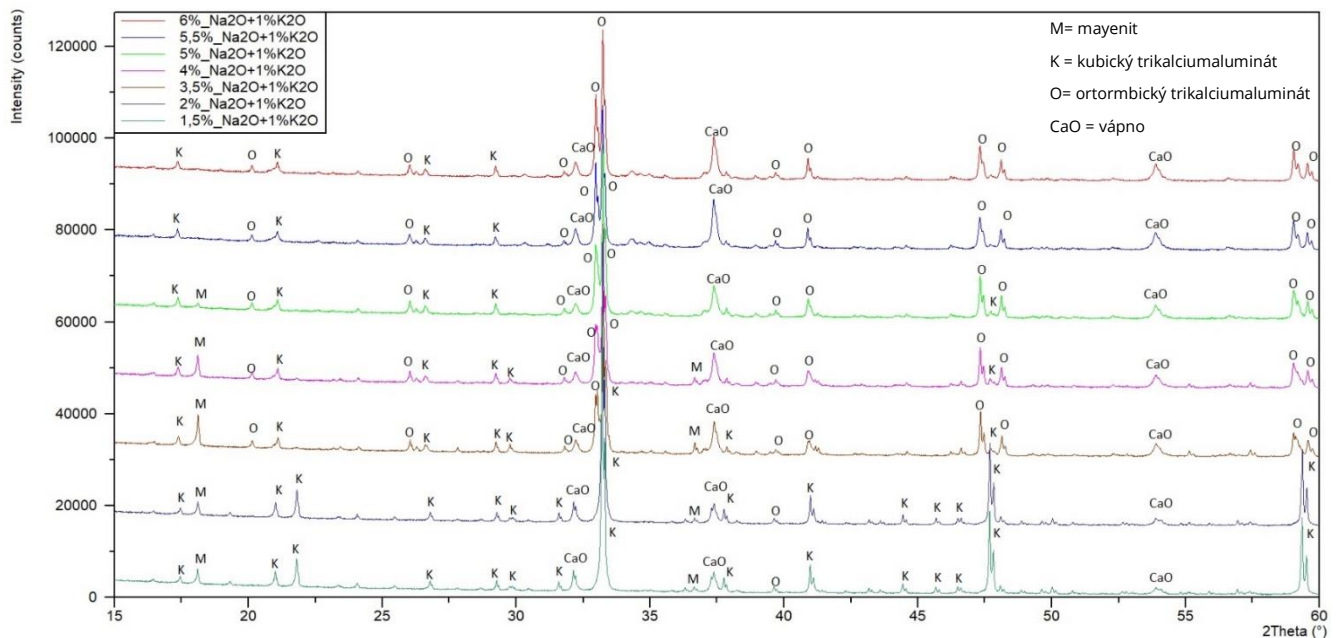
Obr. 32: Detailní snímek z oblasti 47,0 – 48,6° úhlu 2θ vzorků s 0,5 % K<sub>2</sub>O



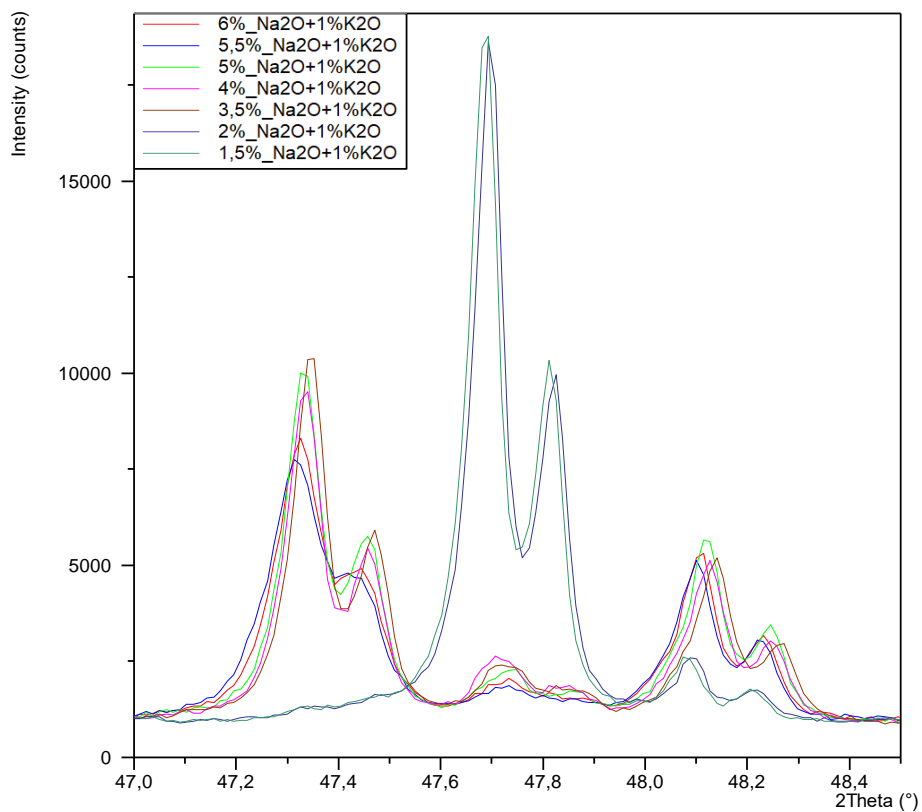
Obr. 33: Detailní snímek z oblasti 58,8 – 60,0° úhlu 2θ vzorků s 0,5 % K<sub>2</sub>O

Dle výsledků je patrné, že přídavek 0,5 % K<sub>2</sub>O nemá na změnu krystalických struktur žádný vliv. V obou případech, tedy u vzorků pouze s obsahem Na<sub>2</sub>O i u vzorků s obsahem 0,5 % K<sub>2</sub>O dochází k razantní změně krystalických struktur u 3,5 % Na<sub>2</sub>O.

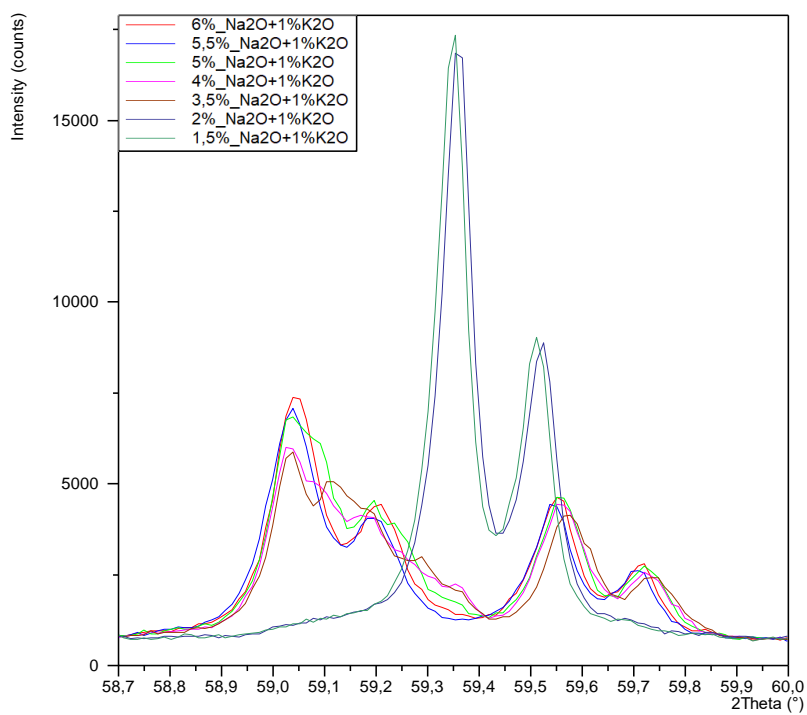
Dále byly vyhodnoceny vzorky s obsahem 1 % K<sub>2</sub>O, tyto výsledky jsou zobrazeny na Obr. 34.



Obr. 34: Difraktogram vzorků s obsahem Na<sub>2</sub>O a 1 % K<sub>2</sub>O

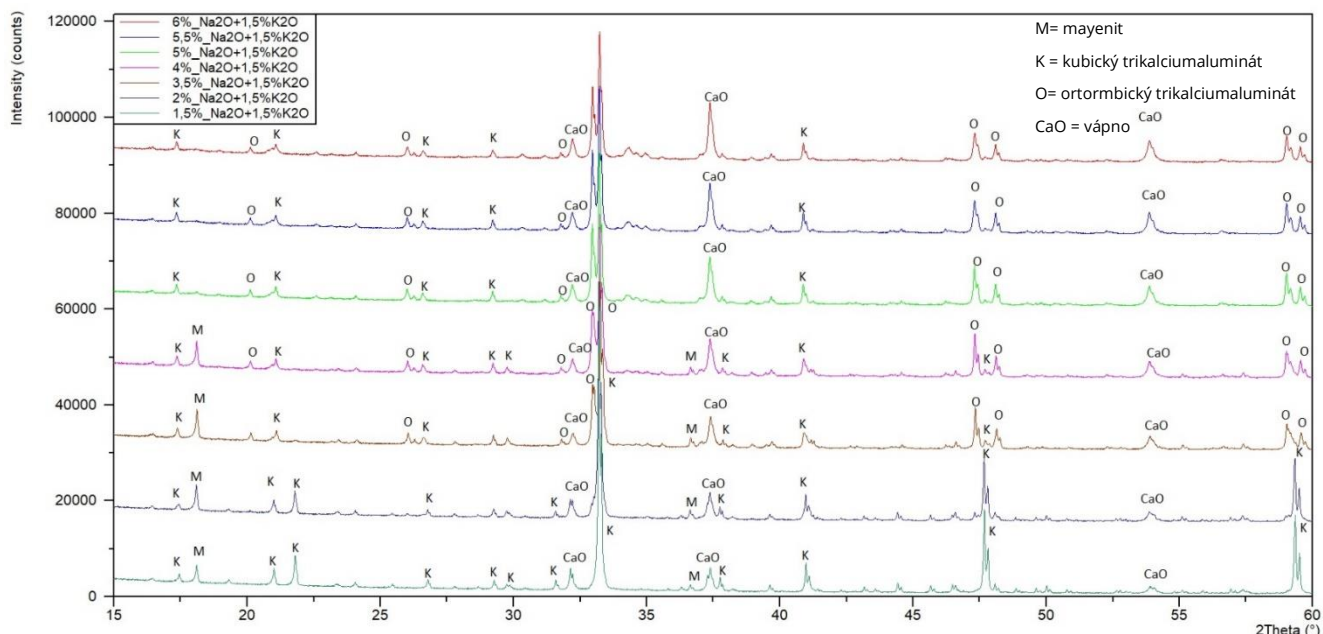


Obr. 35: Detailní snímek z oblasti 47,0 – 48,8° úhlu 2θ vzorků s 1 % K<sub>2</sub>O



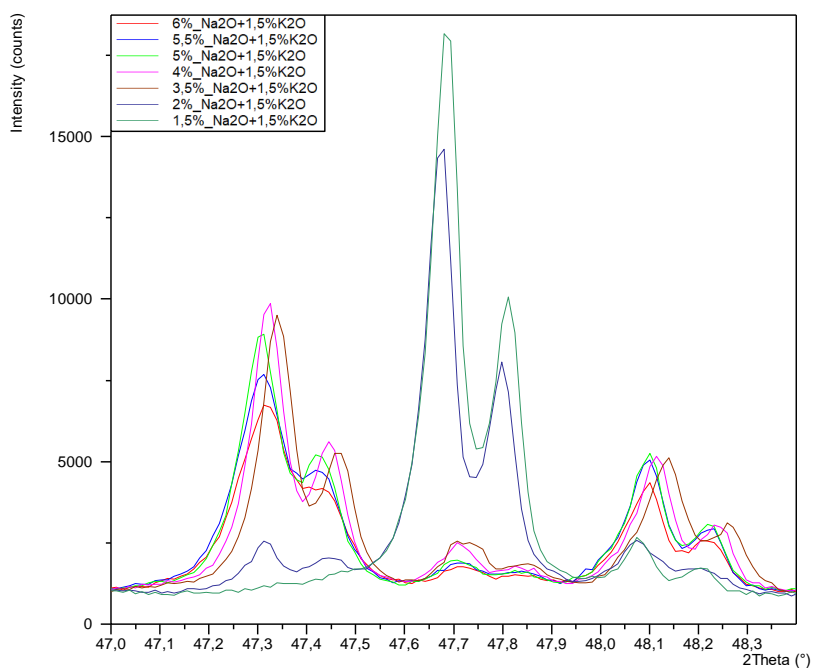
Obr. 36: Detailní snímek z oblasti 58,7 – 60,0° úhlu 2θ vzorků s 1 % K<sub>2</sub>O

Na Obr. 35 a 36 je opět vidět přeměna z kubické na ortorombickou fázi C<sub>3</sub>A. Z difraktogramu je patrné, že vzorky s 1,5 a 2 % Na<sub>2</sub>O obsahují kubickou fázi naopak ostatní vzorky tvoří fázi ortorombickou.

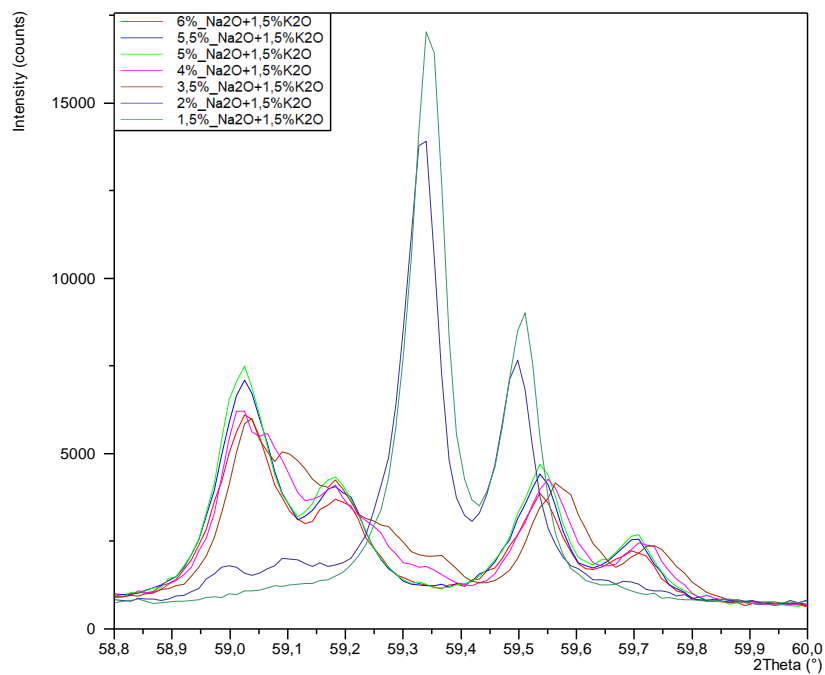


Obr. 37: Difraktogram vzorků s obsahem Na<sub>2</sub>O a 1,5 % K<sub>2</sub>O

U vzorků s obsahem 1,5 % K<sub>2</sub>O je situace opět podobná, dochází ke změně krystalické struktury C<sub>3</sub>A, nejvýraznější skok je opět patrný u vzorku s 3,5 % Na<sub>2</sub>O. Detailní snímky jsou zobrazeny na Obr. 38 a 39.



Obr. 38: Detailní snímek z oblasti 47,0 – 48,4° úhlu 2θ vzorků s 1,5 % K<sub>2</sub>O



Obr. 39: Detailní snímek z oblasti 58,8 – 60,0° úhlu 2θ vzorků s 1,5 % K<sub>2</sub>O

#### 4.4.2 Vyhodnocení Rietveldovskou metodou

Kvantifikace Rietveldovskou metodou byla provedena v programu HighScore Plus verze 3.0.5. V Tab. 6 a 7 jsou znázorněny výsledky první série výpalů.

Tab. 6: Vyhodnocení Rietveldovské metody pro vzorky mleté v oceli s výdrží 60 min

OCEL		Procentuální zastoupení určitého minerálu [%]			
Teplota výpalu [°C]	Výdrž [min]	Kubický C <sub>3</sub> A	Mayenit	Vápno CaO	Korund
1200	60	55,4	24,2	19,3	1,1
1250	60	66,5	19,3	13,2	1,0
1300	60	78,3	13,9	7,3	0,5
1350	60	95,5	1,5	2,6	0,4
1400	60	94,4	2,4	3,1	0
1450	60	97,6	0	2,4	0

Tab. 7: Vyhodnocení Rietveldovské metody pro vzorky mleté v korundu s výdrží 60 min

KORUND		Procentuální zastoupení určitého minerálu [%]			
Teplota výpalu [°C]	Výdrž [min]	Kubický C <sub>3</sub> A	Mayenit	Vápno CaO	Korund
1200	60	49,2	31,4	18	1,4
1250	60	59,3	26,6	12,6	1,5
1300	60	71,3	20,4	7,9	0,4
1350	60	94,8	3,6	1,2	0,4
1400	60	94,5	3,4	1,6	0,5
1450	60	93,6	2,2	3,8	0,4

Rietveldovská metoda potvrdila, že nejvyšší čistoty dosahuje C<sub>3</sub>A při teplotě 1450 °C, ovšem jak je již známo z vyhodnocení XRD analýzy, nachází se zde i mayenit a volné vápno, ale pouze u vzorku, který byl mletý v korundové kapsli. U vzorku mletého v ocelové kapsli je zde pouze 2,4 % CaO. To je nejspíše způsobeno mírnou kontaminací železem, která byla dokázána XRF analýzou, které zde zafungovalo jako tavivo a umožnilo tak zreagovat zbylý mayenit.

V Tab. 8 a 9 jsou vyhodnocena další série výpalů na 1350 °C s různými izotermickými výdržemi.

Tab. 8: Vyhodnocení Rietveldovské metody pro vzorky mleté v oceli

OCEL		Procentuální zastoupení určitého minerálu [%]			
Teplota výpalu [°C]	Výdrž [min]	Kubický C <sub>3</sub> A	Mayenit	Vápno CaO	Korund
1350	60	94,3	2,5	2,8	0,4
1350	120	91,9	3,6	4,2	0,3
1350	180	95,2	2,0	2,7	0,1
1350	240	95,5	1,5	2,6	0,4
1350	300	95,1	2,2	2,4	0,3

Tab. 9: Vyhodnocení Rietveldovské metody pro vzorky mleté v korundu

KORUND		Procentuální zastoupení určitého minerálu [%]			
Teplota výpalu [°C]	Výdrž [min]	Kubický C3A	Mayenit	Vápno CaO	Korund
1350	60	94,8	3,6	1,2	0,4
1350	120	87,9	7,2	4,3	0,6
1350	180	92,7	4,9	2,1	0,3
1350	240	93,8	3,8	1,9	0,5
1350	300	95,6	2,6	1,5	0,3

I tyto výsledky potvrzují, že prodloužení izotermické výdrže nemá vliv na čistotu C<sub>3</sub>A. Ovšem ve vzorku, který byl vypalován s izotermickou výdrží 120 minut a mlet v korunové kapsli je znatelně nižší obsah C<sub>3</sub>A a vyšší obsah vápna, což je zřetelné i z Obr. 23. přitom je zde vzorek s izotermickou výdrží 60 minut, který dosahuje čistoty C<sub>3</sub>A 94,8 %. Tato anomálie je nejspíše způsobena špatnou přípravou vzorku. Až na tuto výjimku se opět potvrzuje tvrzení, že doba výdrže nemá vliv na tvorbu C<sub>3</sub>A.

Dále byly vyhodnoceny vzorky s obsahem Na<sub>2</sub>O bez K<sub>2</sub>O. Výpal probíhal při 1350 °C s izotermickou výdrží 120 minut. Výsledky jsou znázorněny v Tab. 10.

Tab. 10: Vyhodnocení Rietveldovské metody pro vzorky s obsahem Na<sub>2</sub>O

			Procentuální zastoupení určitého minerálu [%]			
Teplota výpalu [°C]	Výdrž [min]	Obsah Na <sub>2</sub> O [%]	Kubický C3A	Ortorombický C3A	Mayenit	Vápno CaO
1350	120	1,5	94,2	2,9	1,4	1,5
1350	120	2,0	90,5	4,5	2,6	2,4
1350	120	3,5	32	62,8	1,9	3,3
1350	120	4,0	18,5	75,7	2,3	3,5
1350	120	5,0	6,0	86,3	1,5	6,2
1350	120	5,5	3,0	89,6	0,8	6,6
1350	120	6,0	3,1	82,3	6,8	7,8

I zde Rietveldovská metoda potvrzuje, že s rostoucím množstvím alkálií se kubická forma postupně přeměňuje na ortorombickou. Ovšem je také patrné, že s rostoucím množstvím alkálií roste množství vápna CaO. To je nejspíše způsobeno tím, že zde vzniká nová fáze, kdy alkálie reagují s  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na úkor CaO. Ovšem se nepodařilo identifikovat novou fázi. S největší pravděpodobností se nebude jednat o monoklinickou fázi  $\text{C}_3\text{A}$ .

Tab. 11: Vyhodnocení Rietveldovské metody pro vzorky s obsahem  $\text{Na}_2\text{O}$  a 0,5 %  $\text{K}_2\text{O}$

				Procentuální zastoupení určitého minerálu [%]			
Teplota výpalu [°C]	Výdrž [min]	Obsah $\text{Na}_2\text{O}$ [%]	Obsah $\text{K}_2\text{O}$ [%]	Kubický C3A	Ortorombický C3A	Mayenit	Vápno CaO
1350	120	1,5	0,5	94,5	2,5	1,2	1,8
1350	120	2,0	0,5	91,9	3,2	2,1	2,8
1350	120	3,5	0,5	53,7	39,4	2,8	4,1
1350	120	4,0	0,5	10,9	79,3	3,8	6,0
1350	120	5,0	0,5	2,3	88,5	0,5	8,7
1350	120	5,5	0,5	3,1	86,8	3,3	6,8
1350	120	6,0	0,5	2,0	86,4	3,3	8,3

V Tab. 11 jsou vidět výsledky vzorků s obsahem  $\text{Na}_2\text{O}$  a 0,5 %  $\text{K}_2\text{O}$ . Zde se potvrzuje tvrzení, že  $\text{K}_2\text{O}$  v množství 0,5 % nemá na vzorky téměř žádný vliv.

Tab. 12: Vyhodnocení Rietveldovské metody pro vzorky s obsahem  $\text{Na}_2\text{O}$  a 1 %  $\text{K}_2\text{O}$

				Procentuální zastoupení určitého minerálu [%]			
Teplota výpalu [°C]	Výdrž [min]	Obsah $\text{Na}_2\text{O}$ [%]	Obsah $\text{K}_2\text{O}$ [%]	Kubický C3A	Ortorombický C3A	Mayenit	Vápno CaO
1350	120	1,5	1	83,5	6,3	3,3	6,9
1350	120	2,0	1	84,0	6,0	3,1	6,9
1350	120	3,5	1	4,6	72,8	10,9	11,7
1350	120	4,0	1	6,6	76,3	4,8	12,3
1350	120	5,0	1	2,9	83,3	1,4	12,4
1350	120	5,5	1	0,2	81,0	0,2	18,6
1350	120	6,0	1	1,5	81,6	0,4	16,5

Tab. 12 ukazuje výsledky vzorků s obsahem Na<sub>2</sub>O a 1 % K<sub>2</sub>O. I zde dochází k nejvýraznější změně krystalické struktury C<sub>3</sub>A při množství Na<sub>2</sub>O 3,5 %. Opět se potvrzuje, že s rostoucím množstvím alkálií dochází k růstu množství vápna CaO.

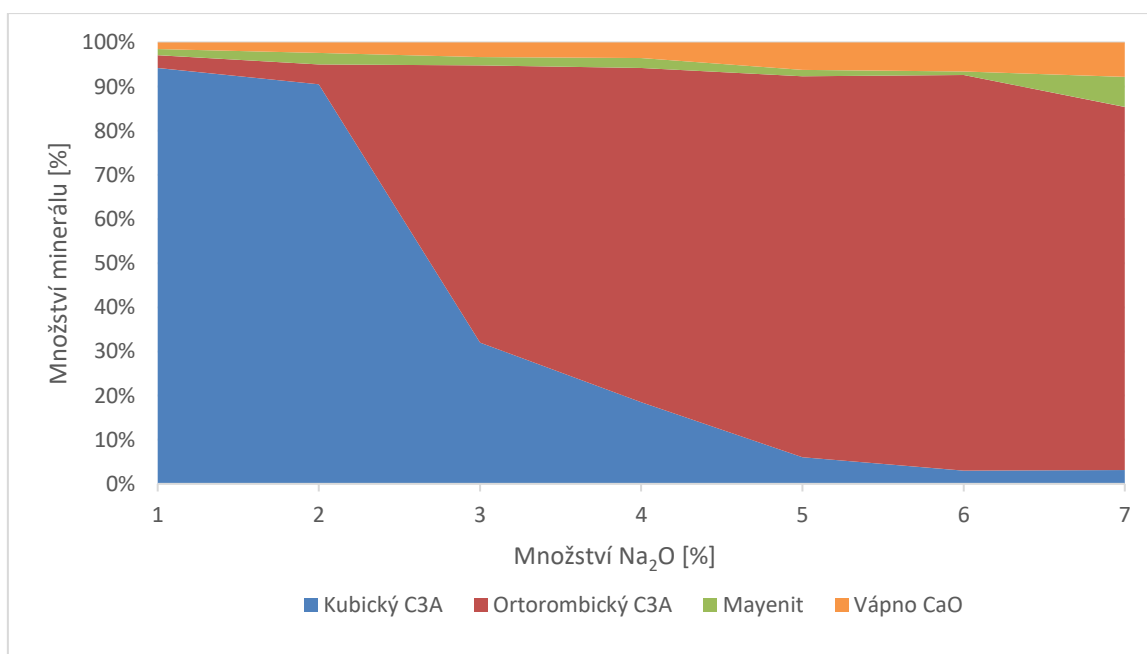
Tab. 13: Vyhodnocení Rietveldovské metody pro vzorky s obsahem Na<sub>2</sub>O a 1,5 % K<sub>2</sub>O

				Procentuální zastoupení určitého minerálu [%]			
Teplota výpalu [°C]	Výdrž [min]	Obsah Na <sub>2</sub> O [%]	Obsah K <sub>2</sub> O [%]	Kubický C <sub>3</sub> A	Ortorombický C <sub>3</sub> A	Mayenit	Vápno CaO
1350	120	1,5	1,5	86,5	4,0	2,7	6,8
1350	120	2,0	1,5	68,3	18,3	4,2	9,2
1350	120	3,5	1,5	7,1	72,8	7,9	12,2
1350	120	4,0	1,5	3,0	75,5	8,5	13,0
1350	120	5,0	1,5	0,3	82,1	0,5	17,1
1350	120	5,5	1,5	0,2	81,3	0,4	18,1
1350	120	6,0	1,5	0,6	77,2	0,7	21,5

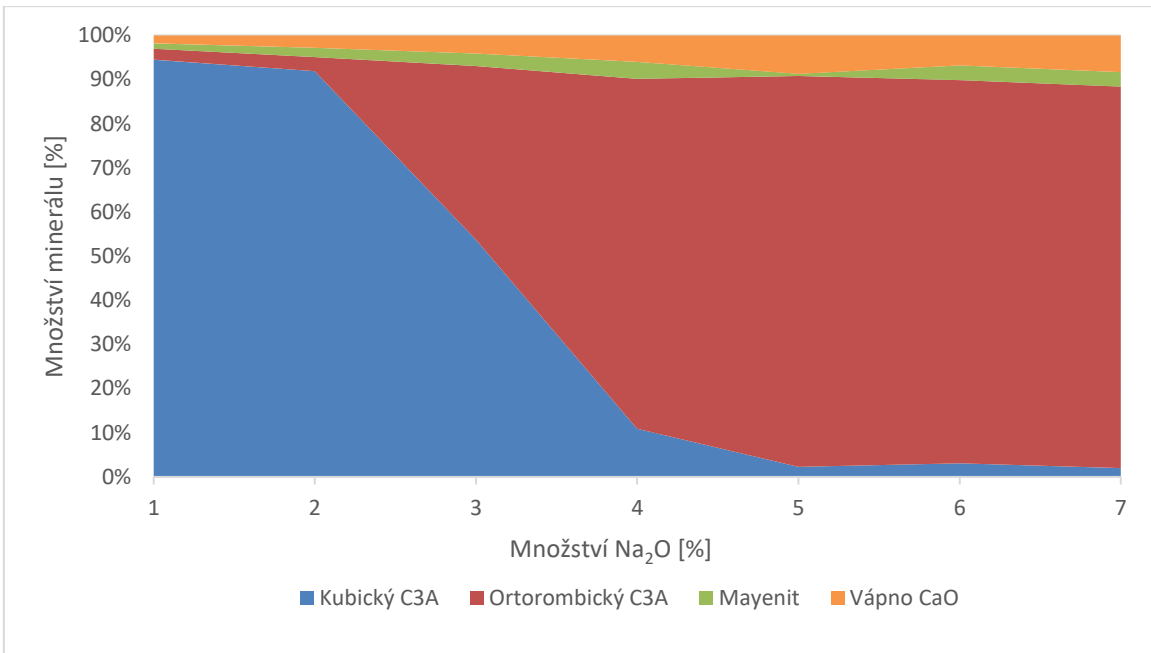
I s obsahem K<sub>2</sub>O 1,5 % (Tab. 13) dochází k růstu množství CaO vlivem množství alkálií. V Tab. 14 je shrnuto zastoupení jednotlivých složek při všech obsazích alkálií. Dále byly vytvořeny grafy, ve kterých je graficky znázorněno množství jednotlivých minerálů v závislosti na množství alkálie Na<sub>2</sub>O bez K<sub>2</sub>O i se všemi obsahy K<sub>2</sub>O, tedy 0,5, 1 a 1,5 %.

Tab. 14: Shrnutí Rietveldovské metody pro vzorky s obsahem alkálií

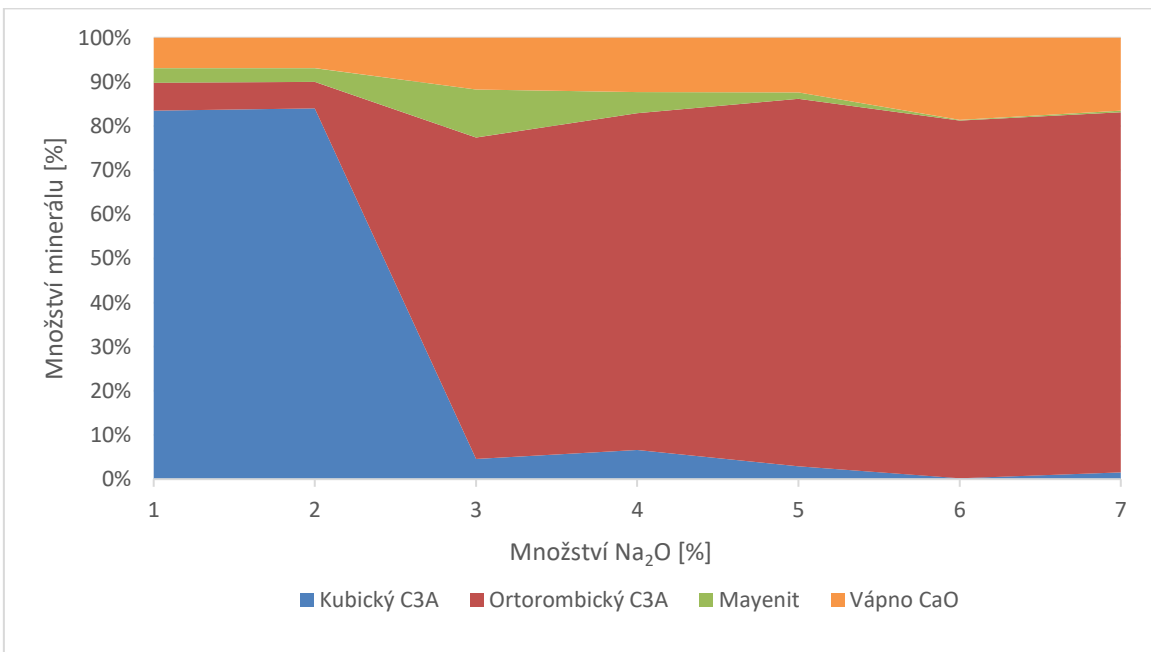
Ozn. vzorku	Celkové složení				Přepočet na 100 %		Poměr
	Kubický C3A	Ortorombický C3A	Mayenit	Vápno CaO	Kubický C3A	Ortorombický C3A	Poměr kubický/ortorombický
1,5 % Na <sub>2</sub> O	94,2	2,9	1,4	1,5	97,0	3,0	32,483
2 % Na <sub>2</sub> O	90,5	4,5	2,6	2,4	95,3	4,7	20,111
3,5 % Na <sub>2</sub> O	32	62,8	1,9	3,3	33,8	66,2	0,510
4 % Na <sub>2</sub> O	18,5	75,7	2,3	3,5	19,6	80,4	0,244
5 % Na <sub>2</sub> O	6	86,3	1,5	6,2	6,5	93,5	0,070
5,5 % Na <sub>2</sub> O	3	89,6	0,8	6,6	3,2	96,8	0,033
6 % Na <sub>2</sub> O	3,1	82,3	6,8	7,8	3,6	96,4	0,038
1,5 % Na <sub>2</sub> O + 0,5 % K <sub>2</sub> O	94,5	2,5	1,2	1,8	97,4	2,6	37,800
2 % Na <sub>2</sub> O + 0,5 % K <sub>2</sub> O	91,9	3,2	2,1	2,8	96,6	3,4	28,719
3,5 % Na <sub>2</sub> O + 0,5 % K <sub>2</sub> O	53,7	39,4	2,8	4,1	57,7	42,3	1,363
4 % Na <sub>2</sub> O + 0,5 % K <sub>2</sub> O	10,9	79,3	3,8	6	12,1	87,9	0,137
5 % Na <sub>2</sub> O + 0,5 % K <sub>2</sub> O	2,3	88,5	0,5	8,7	2,5	97,5	0,026
5,5 % Na <sub>2</sub> O + 0,5 % K <sub>2</sub> O	3,1	86,8	3,3	6,8	3,4	96,6	0,036
6 % Na <sub>2</sub> O + 0,5 % K <sub>2</sub> O	2	86,4	3,3	8,3	2,3	97,7	0,023
1,5 % Na <sub>2</sub> O + 1 % K <sub>2</sub> O	83,5	6,3	3,3	6,9	93,0	7,0	13,254
2 % Na <sub>2</sub> O + 1 % K <sub>2</sub> O	84	6	3,1	6,9	93,3	6,7	14,000
3,5 % Na <sub>2</sub> O + 1 % K <sub>2</sub> O	4,6	72,8	10,9	11,7	5,9	94,1	0,063
4 % Na <sub>2</sub> O + 1 % K <sub>2</sub> O	6,6	76,3	4,8	12,3	8,0	92,0	0,087
5 % Na <sub>2</sub> O + 1 % K <sub>2</sub> O	2,9	83,3	1,4	12,4	3,4	96,6	0,035
5,5 % Na <sub>2</sub> O + 1 % K <sub>2</sub> O	0,2	81	0,2	18,6	0,2	99,8	0,002
6 % Na <sub>2</sub> O + 1 % K <sub>2</sub> O	1,5	81,6	0,4	16,5	1,8	98,2	0,018
1,5 % Na <sub>2</sub> O + 0,5 % K <sub>2</sub> O	86,5	4	2,7	6,8	95,6	4,4	21,625
2 % Na <sub>2</sub> O + 1,5 % K <sub>2</sub> O	68,3	18,3	4,2	9,2	78,9	21,1	3,732
3,5 % Na <sub>2</sub> O + 1,5 % K <sub>2</sub> O	7,1	72,8	7,9	12,2	8,9	91,1	0,098
4 % Na <sub>2</sub> O + 1,5 % K <sub>2</sub> O	3	75,5	8,5	13	3,8	96,2	0,040



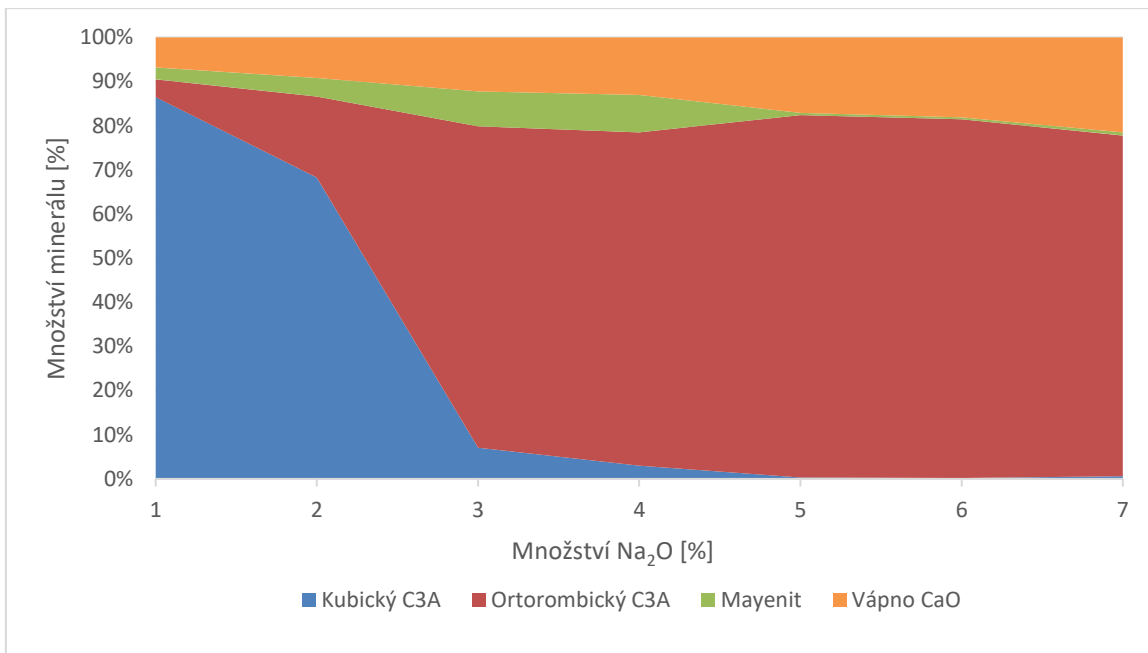
Obr. 40: Množství jednotlivých minerálů v závislosti na množství Na<sub>2</sub>O bez K<sub>2</sub>O



Obr. 41: Množství jednotlivých minerálů v závislosti na množství Na<sub>2</sub>O s 0,5 % K<sub>2</sub>O



Obr. 42: Množství jednotlivých minerálů v závislosti na množství Na<sub>2</sub>O s 1 % K<sub>2</sub>O



Obr. 43: Množství jednotlivých minerálů v závislosti na množství Na<sub>2</sub>O s 1,5 % K<sub>2</sub>O

I z grafického znázornění je patrné, že ke změně krystalické struktury C<sub>3</sub>A dochází mezi 2-3 % obsahu Na<sub>2</sub>O a že s rostoucím množstvím alkálií roste i obsah volného vápna.

## 5 Závěr

Na základě dosažených výsledků lze konstatovat, že cíl diplomové práce, kterým bylo navrhnout a optimalizovat postup přípravy různých modifikací  $C_3A$ . Dále pak popsat vliv cizorodých iontů na krystalickou strukturu a analyzovat i vyhodnotit výsledky experimentu z hlediska čistoty, fázového složení a struktury, byl splněn. Byly shrnuty dostupné tuzemské a zahraniční poznatky v řešené problematice, a to se zaměřením na oblasti stability a mechanismu vzniku trikalciumaluminátu  $C_3A$ .

Na základě dosažených výsledků lze konstatovat, že metoda HTK se ukázala jako návodná, ale nepřilíš vhodná. Důvodem byl princip přípravy vzorku pro tuto metodu, tedy výpal vzorku v tenké vrstvě, a tedy velká vzdálenost částic a neschopnost tvorby  $C_3A$ . Ale díky této metodě byl zjištěn teplotní rozsah tvorby jiných jednodušších hlinitanových fází.

Dále se podařilo prokázat, že rozdíl výsledků při mletí v korundové a ocelové kapsli je minimální, jelikož kontaminace železem je pouze 0,21 %. Protože mletí v korundové kapsli bylo ucházející, v dalších navazujících experimentech se tato kapsle používala nadále.

Dále bylo zjištěno, že při přípravě kubického  $C_3A$  čistota tohoto minerálu roste s teplotou výpalu, nejvyšší čistoty dosáhl minerál  $C_3A$  při 1450 °C u vzorku, který byl mletý v ocelové kapsli. Železo zde jako tavivo nejspíše napomohlo pro dosažení čistoty  $C_3A$  97,6 % dle Rietveldovské metody. Ovšem v dalších částech experimentu byl navrhnout výpal při nižší teplotě 1350 °C z důvodu zabránění těkání alkálií, zejména pak  $K_2O$ .

V dalším kroku se zkoumalo, zda má prodloužení izotermické výdrže vliv na tvorbu  $C_3A$ , bylo dokázáno, že při daném mechanismu přípravy vzorku už není delší doba izotermické výdrže benefitní.

Byl popsán vliv cizorodých iontů na strukturu  $C_3A$ , byly potvrzeny výsledky z literatury. Použité ionty sodíku ve formě  $Na_2O$  se zvyšujícím se obsahem mění krystalickou strukturu z kubické na ortorombickou. Nejvíce výrazný přechod mezi těmito fázemi je

při obsahu  $\text{Na}_2\text{O}$  3,5 %. Alkálie  $\text{K}_2\text{O}$  při daných koncentracích dle získaných výsledků nemá na krystalickou strukturu téměř žádný vliv. Se zvyšujícím se obsahem alkálií pak ve vzorcích roste zcela nová fáze, kdy alkálie reagují s  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na úkor  $\text{CaO}$ . Proto s rostoucím množstvím alkálií stoupá také množství volného vápna  $\text{CaO}$ . Je tedy otázka, zda se u vzorků s vysokým obsahem alkálií stále jedná o  $\text{C}_3\text{A}$ .

Pro další výzkum v oblasti zkoumání trikalciumaluminátu  $\text{C}_3\text{A}$  je třeba zahustit počet experimentů a zopakovat experimenty. Dále pak dosáhnout vyššího stupně zdrobnění korundové složky surovinové moučky pro vyšší stupeň reaktivity. Pokusit se o lepší kvantifikaci kvůli identifikaci a popisu vzniklých sloučenin s obsahem sodíku.

## 6 Použitá literatura

- [1] Mondal, P., & Jeffery, J. W. (1975). The crystal structure of tricalcium aluminate,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ . *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 31(3), 689–697. doi:10.1107/s0567740875003639
- [2] FRIDRICHOVÁ, M. Přednášky Matoviny III. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců, 2021.
- [3] Moon J, Yoon S., Wentzcovitch R. Clark and Monteiro P. (2012). Elastic Properties of Tricalcium Aluminate from High-Pressure Experiments and First-Principles Calculations. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2012.05301.x
- [4] Kratochvíl B., Švorčík V., Vojtěch D.: Úvod do studia materiálů. 1. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2005. Str. 62. ISBN 80-7080-568-4
- [5] FRIDRICHOVÁ, M. Přednášky Matoviny I. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců, 2019.
- [6] FRIDRICHOVÁ, M. Přednášky Matoviny II. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců, 2020.
- [7] ČSN EN 197-1 Cement, Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití.
- [8] John Robert Salasin and Claudia Rawn. (2017). Structure Property Relationships and Cationic Doping in  $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]_{4+}$  Framework., *Materials Science and Engineering*, University of Tennessee, Knoxville, TN 37996, USA. DOI: 10.3390/cryst7050143
- [9] G.Y. Shin and F.P. Glasser. (1982). INTERDEPENDENCE OF SODIUM AND POTASSIUM SUBSTITUTION IN TRICALCIUM ALUMINATE, Department of Chemistry, University of Aberdeen. Meston Walk, Old Aberdeen AB9 2UE, Scotland UK.
- [10] F.C. Lee, H.M. Banda and F.P. Glasser, (1981). SUBSTITUTION OF Na, Fe and Si IN TRICALCIUM ALUMINATE AND THE POLYMORPHISM OF SOLID SOLUTION. Department of Chemistry, University of Aberdeen Meston Walk, Old Aberdeen, AB9 2UE, Scotland UK.

- [11] HEWLETT, Peter. (2003). *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. 4.
- [12] BÁRTA, R. *Chemie a technologie cementu*. 1. vyd. Praha: Nakladatelství československé akademie věd, 1961, 1107 s.
- [13] ResearchGate [online]. [cit. 2017-01-02]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/figure/263305328\\_fig7\\_Figure-1-Optimized-crystal-structure-of-tricalcium-aluminate-C3A-and-b-six-member](https://www.researchgate.net/figure/263305328_fig7_Figure-1-Optimized-crystal-structure-of-tricalcium-aluminate-C3A-and-b-six-member)
- [14] Ning Li, Guorong Chen, Yamin Gao, Zhihong Lu, Jie Liu a Qingwei Zhang, *Materials*, ISSN 2076-3417, "Modification of Tricalcium Aluminate (C3A) for Use in Cementitious Materials: A Review" Ning Li, Guorong Chen, Yamin Gao, Zhihong Lu, Jie Liu a Qingwei Zhang. (2021). Dostupné online z: <https://www.mdpi.com/2076-3417/11/4/1958>
- [15] H.F.W. Taylor, (2015). *Cement chemistry 2nd edition*, University of Aberdeen Thomas Telford.
- [16] Ing. Walter H. Duda. (1999), *Cement data book*. Bauverlag GmbH, Wiesbaden and Berlin. ISBN 3-7625-0180-7
- [17] Félix Antonio López 1, María Isabel Martín, Francisco José Alguacil, Mario Sergio Ramírez and José Ramón González (2019). *Synthesis of Calcium Aluminates from Non-Saline Aluminum Dross*. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC), Avda. Gregorio del Amo, 8, 28040 Madrid, Spain.
- [18] Bc. Lenka Červinková *Sledování melitelnosti slínekových minerálů*. Brno, 2016. 100 s., Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Karel Dvořák, Ph.D.
- [19] A. Wesselsky, O.M. Jensen, *Synthesis of pure Portland cement phases*, 2009, ISSN 0008-8846, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.07.013>. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884609001744>)
- [20] Gómez Tena, Maria Pilar & Zumaquero, Eulalia & R.Caballero, & C.Machi, (2010). *USE OF THE HTK-XRD HIGH-TEMPERATURE CAMERA FOR THE STUDY OF THE EVOLUTION OF CRYSTALLINE PHASES IN CERAMIC GLAZES*.

- [21] Zolanvari, Sagha, S. Hasan, Eshaghi, Shahedi, Zendehtnam. (2016), Microstructure and Residual Stress Measurement of Ag/Glass Thin Films Using In-Situ High-Temperature X-ray Diffraction. Armenian Journal of Physics. ISSN: 1829-1171
- [22] Bc. Ingrid Khongová *Příprava a studium slínkových minerálů*. Brno, 2019. 86 s., 15 s. příl. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce doc. Ing. Karel Dvořák, Ph.D.
- [23] A. Wesselsky, O.M. Jensen, Synthesis of pure Portland cement phases, 2009, ISSN 0008-8846, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.07.013>. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884609001744>)
- [24] Jabli, Ikram & Tahar, Aloui & Hayouni, Yousra & Gallala, Wissem & Khaled, Houda & Gaied, M. & Chaabani, Fredj & Plank, Johann. (2020). Blending of mining wastes from the Hammam Zriba mine (Northeast Tunisia) with the primary ingredients of clinkers: an evaluation of effects on gray Portland clinker properties. Arabian Journal of Geosciences. 13. 14. 10.1007/s12517-020-05790-0.

## 7 Seznam použitých obrázků

- Obr. 1 Binární diagram CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [8]
- Obr. 2 Krystalická struktura C3A [3]
- Obr. 3 Diagram ukazující změnu parametrů buněčné struktury [1]
- Obr. 4 Grafické znázornění vzniklých krystalických struktur [9]
- Obr. 5 Izoterma CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> při 1350 °C [10]
- Obr. 6 Vliv kombinované substituce Na a Fe<sup>3+</sup> na polymorfismus [10]
- Obr. 7 Snímky SEM analýzy vzorků vypálených při 1300 °C [17]
- Obr. 8 Korundová tělíska v mlecí kapsli mlýnu McCrone
- Obr. 9 Vzorek umístěný v HTK-XRD komoře
- Obr. 10 Vzorky umístěné v peci předehřáté na 1350 °C
- Obr. 11 Vzorek v platinovém kelímku vyjmutý z pece
- Obr. 12 Výsledky HTK analýzy
- Obr. 13 Začátek HTK analýzy
- Obr. 14 Konec HTK analýzy
- Obr. 15 Laserová granulometrie surovinové moučky
- Obr. 16 Difraktogram vzorků mletých v ocelové kapsli s různými teplotami výpalu
- Obr. 17 Detailní snímek z oblasti 17,0 – 19,0° úhlu 2θ (mletí v ocelové kapsli)
- Obr. 18 Detailní snímek z oblasti 37,0 – 38,0° úhlu 2θ (mletí v ocelové kapsli)
- Obr. 19 Difraktogram vzorků mletých v korundové kapsli s různými teplotami výpalu
- Obr. 20 Detailní snímek z oblasti 17,0 – 19,0° úhlu 2θ (mletí v korundové kapsli)
- Obr. 21 Detailní snímek z oblasti 37,0 – 38,0° úhlu 2θ (mletí v korundové kapsli)
- Obr. 22 Difraktogram vzorků mletých v ocelové kapsli s různými izotermickými výdržemi
- Obr. 23 Detailní snímek z oblasti 20,6 – 22,5° úhlu 2θ (mletí v ocelové kapsli)
- Obr. 24 Detailní snímek z oblasti 37,0 – 38,0° úhlu 2θ (mletí v ocelové kapsli)
- Obr. 25 Difraktogram vzorků mletých v korundové kapsli s různými výdržemi
- Obr. 26 Detailní snímek z oblasti 20,6 – 22,5° úhlu 2θ (mletí v korundové kapsli)
- Obr. 27 Detailní snímek z oblasti 36,0 – 38,0° úhlu 2θ (mletí v korundové kapsli)
- Obr. 28 Difraktogram vzorků s obsahem Na<sub>2</sub>O
- Obr. 29 Detailní snímek z oblasti 46,8 – 48,6° úhlu 2θ

- Obr. 30 Detailní snímek z oblasti 46,8 – 48,6° úhlu  $2\theta$
- Obr. 31 Difraktogram vzorků s obsahem  $\text{Na}_2\text{O}$  a 0,5 %  $\text{K}_2\text{O}$
- Obr. 32 Detailní snímek z oblasti 47,0 – 48,8° úhlu  $2\theta$  vzorků s 0,5 %  $\text{K}_2\text{O}$
- Obr. 33 Detailní snímek z oblasti 58,8 – 60,0° úhlu  $2\theta$  vzorků s 0,5 %  $\text{K}_2\text{O}$
- Obr. 34 Difraktogram vzorků s obsahem  $\text{Na}_2\text{O}$  a 1 %  $\text{K}_2\text{O}$
- Obr. 35 Detailní snímek z oblasti 47,0 – 48,8° úhlu  $2\theta$  vzorků s 1 %  $\text{K}_2\text{O}$
- Obr. 36 Detailní snímek z oblasti 58,7 – 60,0° úhlu  $2\theta$  vzorků s 1 %  $\text{K}_2\text{O}$
- Obr. 37 Difraktogram vzorků s obsahem  $\text{Na}_2\text{O}$  a 1,5 %  $\text{K}_2\text{O}$
- Obr. 38 Detailní snímek z oblasti 47,0 – 48,8° úhlu  $2\theta$  vzorků s 1,5 %  $\text{K}_2\text{O}$
- Obr. 39 Detailní snímek z oblasti 58,8 – 60,0° úhlu  $2\theta$  vzorků s 1,5 %  $\text{K}_2\text{O}$
- Obr. 40 Množství jednotlivých minerálů v závislosti na množství  $\text{Na}_2\text{O}$  bez  $\text{K}_2\text{O}$
- Obr. 41 Množství jednotlivých minerálů v závislosti na množství  $\text{Na}_2\text{O}$  s 0,5 %  $\text{K}_2\text{O}$
- Obr. 42 Množství jednotlivých minerálů v závislosti na množství  $\text{Na}_2\text{O}$  s 1 %  $\text{K}_2\text{O}$
- Obr. 43 Množství jednotlivých minerálů v závislosti na množství  $\text{Na}_2\text{O}$  s 1,5 %  $\text{K}_2\text{O}$

## 8 Seznam použitých tabulek

Tab. 1	Složení surovinových směsí
Tab. 2	Parametry první série výpalů
Tab. 3	Parametry druhé série výpalů
Tab. 4	Složení surovinových směsí vzorků s alkáliemi
Tab. 5	Výsledky XRF analýzy
Tab. 6	Vyhodnocení Rietveldovské metody pro vzorky mleté v oceli
Tab. 7	Vyhodnocení Rietveldovské metody pro vzorky mleté v korundu
Tab. 8	Vyhodnocení Rietveldovské metody pro vzorky mleté v oceli
Tab. 9	Vyhodnocení Rietveldovské metody pro vzorky mleté v korundu
Tab. 10	Vyhodnocení Rietveldovské metody pro vzorky s obsahem Na <sub>2</sub> O
Tab. 11	Vyhodnocení Rietveldovské metody pro vzorky s obsahem 0,5 % K <sub>2</sub> O
Tab. 12	Vyhodnocení Rietveldovské metody pro vzorky s obsahem 1 % K <sub>2</sub> O
Tab. 13	Vyhodnocení Rietveldovské metody pro vzorky s a 1 % K <sub>2</sub> O
Tab. 14	Shrnutí Rietveldovské metody pro vzorky s obsahem alkálií