



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 PROCESU DEKARBONATACE VÁPENCE

STUDY OF THE LIMESTONE DECARBONATION PROCESS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Diana Mária Koporcová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. KAREL DVOŘÁK, Ph.D.

BRNO 2018



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

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

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student	Diana Mária Koporcová
Název	Studium procesu dekarbonatace vápence
Vedoucí práce	Ing. Karel Dvořák, Ph.D.
Datum zadání	30. 11. 2017
Datum odevzdání	25. 5. 2018

V Brně dne 30. 11. 2017

prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Vedoucí ústavu

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

PODKLADY A LITERATURA

1. OATES, J.A.H., Lime and Limestone Chemistry and Technology, Production and Uses
2. BREF Cement, Lime and Magnesium Oxide Manufacturing Industries
3. MARKGRAF, S.A., REEDER, R.J., High-temperature structure refinements of calcite and magnesite, J. Am. Miner., vol. 70, 1985
4. CHENG, Ch., SPECHTL, E., KEHSE, G., Influences of the origin and material properties of limestone on its decomposition behaviour in shaft kilns, J.ZKG, vol. 1 2007

ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ

Práce se bude zabývat výzkumem a popisem dekarbonatačního procesu vápence při výpalu vápna. Studována bude zejména rychlost a průběh dekarbonatace různých typů vápenců pomocí vysokoteplotní rentgenové difrakční analýzy.

Teoretická část:

Vyhodnotit dostupné tuzemské a zahraniční poznatky v řešené problematice.

Teoreticky zpracovat princip metody vysokoteplotní rentgenové difrakční analýzy.

Zpracovat teorii dekarbonatace vápence na základě poznatků současného stavu poznání

Experimentální část:

1) Na základě dostupných dat získaných v rámci řešení grantového projektu provést výběr dvou vzorků vápenců pro analýzu dekarbonatačního procesu.

2) Provést analýzu vybraných vzorků vápenců v pomoci XRD s vysokoteplotní komorou a eventuálně pomocí termické analýzy. Vyhodnotit proces dekarbonatace kalcitu z pohledu mikrostruktury vznikajícího CaO, a to zejména z pohledu krystalinity produktu. Pokusit se nalézt souvislost mezi vlastnostmi suroviny a výsledkem experimentu.

Rozsah práce cca 40 - 45 stran formátu A4.

STRUKTURA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část VŠKP zpracovaná podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (povinná součást VŠKP).

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

Ing. Karel Dvořák, Ph.D.
Vedoucí bakalářské práce

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá výzkumem a popisem dekarbonatačního procesu vápence při výpalu vápna. Cílem práce je pokusit se najít souvislost mezi vlastnostmi vstupní suroviny a průběhem procesu dekarbonatace, který je sledován pomocí vysokoteplotní XRD analýzy. V experimentální části bude vyhodnocena mikrostruktura vznikajícího oxidu vápenatého, a to zejména z pohledu velikosti krystalitů.

KLÍČOVÁ SLOVA

vápenec, vápno, dekarbonatace, diagenese, XRD analýza, krystalit, krystalizace, Scherrerova rovnice

ABSTRACT

The bachelor thesis deals with a research and a description of decarbonation process of limestone during the lime burning. The goal of the bachelor thesis is to try to find a connection between characteristics of input material and course of the decarbonation process, which is monitored by high temperature XRD analysis. There is an evaluation of the microstructure of emerging calcium oxide, especially by the size of the crystallites, in the experimental part.

KEYWORDS

limestone, lime, decarbonation, diagenesis, XRD analysis, crystallite, crystallization
Scherrer equation

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE VŠKP

Diana Mária Koporcová *Studium procesu dekarbonatace vápence*. Brno, 2018. 55 s., 17 s. příl. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Karel Dvořák, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci zpracoval(a) samostatně a že jsem uvedl(a) všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 24. 5. 2018

Diana Mária Koporcová
autor práce

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych ráda poděkovala panu Ing. Karlu Dvořákovi, Ph.D., za jeho odborné a pedagogické vedení při zpracování bakalářské práce a za příležitost podílet se na grantovém projektu GA15-08755S. Dále bych chtěla poděkovat mojí matce za morální a materiální podporu po dobu mého studia.

Diana M. Koporcová

OBSAH

ÚVOD

I TEORETICKÁ ČÁST

1	Historie	2
2	Vápenec	3
2.1	Vytváření vápenců	4
2.2	Diageneze	5
2.3	Stáří vápenců	6
2.4	Typy vápenců	6
2.5	Klasifikace karbonátových hornin	7
2.5.1	Dvousložkové řady vápenec – jíla a vápenec – dolomit	8
2.5.2	Dělení vápenců podle zařazení v registru geofondu ČR	8
2.5.3	Dělení podle velikosti karbonátových zrn	9
2.5.4	Dělení podle chemického složení	9
2.5.5	Klasifikace karbonátových hornin z hlediska struktury	9
2.6	Vlastnosti krystalických modifikací uhličitanu vápenatého	12
2.6.1	Kalcit	12
2.6.2	Aragonit	13
2.6.3	Vaterit	14
3	Vápno	14
3.1	Proces dekarbonatace vápence	16
4	Krystalické látky	19
4.1	Krystalové roviny	21
4.2	Krystalit	21
5	Metody měření velikosti krystalitů	22
5.1	Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)	22
5.2	Rentgenová difrakční analýza (XRD)	24
5.2.1	Rentgenové záření	24
5.2.2	Difrakce rentgenova záření	25
5.2.3	Laueho rovnice	26
5.2.4	Braggova rovnice	26
5.2.5	Princip rentgenového difraktometru	27
5.2.6	Prášková rentgenová difrakční analýza	28
5.2.7	Vyhodnocení výsledků práškové difrakční analýzy	28
5.2.8	Výpočet velikosti krystalitů	30
5.2.9	Vysokoteplotní rentgenová difrakční analýza (HT-XRD)	31
II EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST		
6	Cíl práce	33
7	Postup práce a metodika	33
7.1	ETAPA I	34

7.2	ETAPA II	35
7.3	ETAPA III	38
8	Použité suroviny a přístroje.....	38
9	Vyhodnocení výsledků.....	39
9.1	Etapa I – analýza vzorků	39
	Vzorek A.....	40
	Vzorek B.....	41
	Vzorek C.....	42
9.2	Etapa II – HT-XRD analýza	43
	Proces dekarbonatace.....	43
	Analýza standardu LaB ₆	43
	Proces krystalizace.....	44
9.3	Etapa III – analýza termální expanze základní buňky CaO.....	46
10	Diskuze výsledků.....	47
11	Závěr	49
	Použitá literatura	51
	Seznam obrázků	54
	Seznam tabulek.....	55
	Seznam grafů.....	55
	Seznam příloh	55
	Přílohy	1
	Příloha č. 1 - Souborné difraktogramy všech linií pro každou oblast	1
	Příloha č. 2 – Naměřené a zpracované hodnoty krystalinity.....	7

ÚVOD

Vápenec a vápno z něj vyráběné jsou vedle sádry jedny z nejstarších stavebních materiálů, jejichž použití sahá až 9 000 let do historie. Jelikož jsou vápencová ložiska široce rozložena po celém světě, měl k tomuto materiálu přístup vysoký podíl lidstva. Staří Egypťané použili vápenec pro pyramidy v Gíze, vápno bylo použito ke stavbě Velké čínské zdi, vápennou maltou byly pojeny kameny při stavbě Via Appia, jedné z nejstarších a strategicky nejdůležitějších cest ve starověkém Římě, a mnoho dalších. Byli to právě Římané, kteří objevili hydraulické vlastnosti vápna. Rozvinuli a popsali technologii pálení vápna a jeho použití do malt, cementu a betonu.

Dalším významným milníkem v oblasti využití vápna bylo až získání patentu portlandského cementu pana J. Aspdina v polovině 19. století. Dnes již snad neexistuje žádné průmyslové odvětví, které by přímo nebo nepřímo nezpracovávalo některé z druhů vápna. Kromě stavebnictví je druhým největším odběratelem metalurgický průmysl. Vývojem těchto dvou odvětví a později i chemického průmyslu, byly kladeny stále vyšší požadavky na specifické vlastnosti produkovaného vápna. Nicméně se ukázalo, že ne všechny vápence produkují vápna požadovaných vlastností. Tyto vlastnosti by měli být úměrné povaze a technologii spalování vápence, velmi často je však realita odlišná. Tento problém je významný a činí potíže jak výrobcům, tak spotřebitelům.

Za posledních 70 let vznikly desítky prací, které se zabývají vztahem mezi vlastnostmi vápence, způsobem spalování a výslednými vlastnostmi vápna a vápenného hydrátu. Obecné vztahy a závislosti nebyly dosud nalezeny. Po vzoru některých výzkumných prací vznikl grantový projekt GA15-08755S, jehož součástí je i několik akademických prací, včetně této bakalářské práce. Grantový projekt má za cíl nalézt a popsat uvedené vztahy. Za tímto účelem bylo odebráno široké spektrum vápenců pro další výzkum. Většina těchto vápenců je v současnosti používána v praxi k produkci vápna, známe tedy jejich chování při zpracování a výsledné charakteristiky. V sadě vzorků jsou zahrnuty vápence o vysoké čistotě (nad 97 %), které se liší svým geologickým a petrografickým zařazením, stářím, genezí, diagenezí, chemickým složením, porozitou, objemovou hmotností aj. Zahrnuty jsou vápence chovající se standardně, i ty, které vykazují určité anomálie. Tato práce si dává za cíl popsat proces dekarbonatace různých druhů vápenců a pokusit se najít vzájemné souvislosti.

I TEORETICKÁ ČÁST

1 Historie

Využití vápence i vápna má bohatou historii. Vápenec byl používán již od doby kamenné jako stavební kámen. První záznamy sahají až do doby druhé egyptské dynastie, kdy byl použitý metamorfovaný vápenec – mramor pro pyramidy v Gíze. Mramor byl také později využíván Řeky pro sochy a dekorace budov. Římané vápenec často využívali pro stavbu dopravních cest, jako součást betonů pojených vápnem a později také do betonů vázaných cementem. Vysoce čisté vápence byli používány po mnohá staletí pro proces výpalu vápna, produkci skla, zpracování kovů. V 19. století pak způsobil rozmach využití vápence vznik a rozvoj portlandského cementu.

Vápenec se ale používal i v jiné formě než stavební kámen. Po výpalu v pecích se vápno jako pojivo využívá již více než 9 000 let. Při výkopech ve východním Turecku byla odkryta mozaika pojená vápennou maltou, jejíž stáří se odhaduje na 10 000 let. V blízkosti obce Lepenski Vir, v dnešním Srbsku, byla nalezena podlaha pojena maltou skládající se z vápna, písku, jílu a vody z období 6000 př. n. l. Vápno se v pojivech často používalo v kombinaci se sádrou. Ve 3. tisíciletí př. n. l. již staří Egypťané používali vápenné malty s příměsí sádry. V Asii bylo vápno použito i na stavbu Velké čínské zdi. Na americkém kontinentě prokazatelně používali vápno až Toltékové v 7. století n.l.

Doslova zlom ve výrobě vápna nastal v antických dobách v časech římského impéria. Římané využívali hydraulická vápna a pucolánovo-vápenné směsi v mnoha stavebních konstrukcích, včetně cesty Via Appia (312 př. n. l.). Rozvinuli technologii pálení vápna a jeho použití do malt, cementu a betonu. Vybudovali první vápenné podniky, které byli provozovány legionáři a vedeny tzv. „Magister Calcariarum“. Féničané objevili hydraulické vlastnosti vápna po smísení s cihelnou moučkou. Také staří Řekové mísili vápno s pískem z ostrova Santorin, protože věděli, že vzniklá malta je po zatvrdnutí stálá i pod vodou.

Po pádu římského impéria se na dlouhou dobu na tyto důležité vlastnosti zapomnělo. Vše se změnilo v polovině 19. století, kdy byl patentován cement (r. 1824 J. Aspdin patentoval portlandský cement). [1] [2]

V Českých zemích se výrazněji vápno začalo používat až s příchodem křesťanství. Používalo se na stavby nejrůznějších církevních budov (období Velké Moravy) a také pro světské účely. První písemné zmínky na našem území o zpracování vápence pochází z 10. století. Vápno se pálilo ve vápence, která patřila Břevnovskému klášteru. Ve 13. století stála v místech dnešního Valdštejnského paláce na Malé Straně vápenka, kde se pálilo vápno pro Staré Město pražské.

Za Karla IV. byla těžba a výroba situována do dnešních čtvrtí Prahy: Podolí, Zlíchov, Radlic a Bráníka. Právě vápno vyráběné v Bráníku mělo částečně hydraulické vlastnosti a užívalo se pro vodní stavby. Primární vápencová surovina měla totiž povahu kalových (slinitých) vápenců. Vyváželo se do mnohých významných měst tehdejší Evropy pod názvem pasta di Praga, které bylo proslulé svou vysokou kvalitou.

Vápno se ve středověku páliło v polních pecích, tzv. milřích. Před výpalem se vápenec železnými nástroji odlamoval do menších a plochých fragmentů, poté se začala rovnat pec. Vápence byly pokládány do tvaru kupole, která byla uzavřena většími kusy. Žárem se vápenec vypálil do běla, následovalo chlazení. Hašení vápna probíhalo přímo na stavbách. Do jámy se nasypalo vápno a přidala se voda, jáma se pak obvykle zakryla. Kromě pálení vápna se ve středověku, ale rovněž i později, stalo dalším důležitým užitím vápence jako suroviny pro dekorativní účely. Na území Čech se takto využívali mramory a lešitelné vápence. [3]

V 18. století Joseph Black podal první vysvětlení kalcinace vápence včetně vývoje oxidu uhličitého. Lavoisier potvrdil a rozvinul Blackovu myšlenku. V roce 1766 De Ramecourt publikoval detailní zprávu „the art of lime burner“, která popisuje vápence, provozní a ekonomické aspekty jejich těžby a výpalu. V roce 1867 Debray provedl první měření disociačního tlaku uhličitanu vápenatého pomocí zahřívání v trubici. První přesné měření provedl roku 1886 Le Chatelier. V roce 1953 Searle popsal asi 40 typů vápenných pecí. Velké množství z nich je stále provozuschopné, avšak pouze u limitovaného množství je možné komerčního využití. [1]

2 Vápenec

Vápenec je sedimentární hornina s klencovou soustavou, jejíž hlavní složkou (více než 85 %) je uhličitan vápenatý (CaCO_3). Uhličitan vápenatý má několik polymorfních modifikací, minerál kalcit, aragonit a vaterit. Vápence jsou tvořené převážně kalcitem. [4]

Kromě uhličitanu vápenatého se můžou ve vápenci v různé míře vyskytovat příměsi. Tyto příměsi zde figurují jako nečistoty a můžou být jemně rozptýlené (např. jílové minerály, křemen), jestliže byly do nich uloženy při tvorbě vápencových ložisek, anebo tvoří heterogenní inkluze. Nejčastějšími doprovodnými oxidy jsou SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 .

Část uhličitanu vápenatého může být nahrazena uhličitanem hořečnatým (MgCO_3) jako sekundární složkou. Podle množství MgCO_3 rozlišujeme vápence na dolomitické, vápnité dolomity a dolomity. [5]

2.1 Vytváření vápenců

Chemické složky uhličitanu vápenatého, rozpuštěné vápenné ionty a oxid uhličitý, jsou široce distribuovány po zemské kůře. Vápník byl vyloučen z vyvřelých hornin kombinací efektů vodní eroze a koroze kyselými plyny (oxidy síry, dusíku a oxidu uhličitého rozpuštěného v dešťové vodě). Kombinace rozpuštěných vápenných iontů a oxidu uhličitého vyústila v sedimentaci uhličitanu vápenatého, který byl následně přeměněn na vápencový kámen.

Sedimentace uhličitanu vápenatého nastává dvěma mechanismy – organicky a anorganicky. Organický proces zahrnuje širokou škálu organismů, které budují vápenné schránky, kostry nebo vylučují uhličitany. Anorganický proces sestává z přímého vysrážení nebo rekrystalizace uhličitánů.

Většina komerčně využívaných ložisek byla formována organickým procesem. Organismy vylučující karbonáty se nacházeli ve všech světových mořích a oceánech. Patří k nim například různé druhy mlžů, plžů, ramenonožců, korálů, hub, mechovek, ostnokožců, lasturnatek, dírkonošců a řas. Faktory, které ovlivňují míru produkce uhličitanu jsou koncentrace iontů vápníku Ca^{2+} , hořčíku Mg^{2+} a oxidu uhličitého CO_2 , dále teplota, salinita, hloubka vod a jejich kalnost. Tyto faktory zapříčinili, že největší známá ložiska vápence jsou v mělkých mořských vodách mezi 30° severní a 30° jižní zeměpisné šířky (tzv. epipelagická zóna). Vlivem kontinentálního driftu se však některá ložiska mohou nacházet mimo tuto zónu.

Mnohá ložiska uhličitanu vápenatého jsou vysoké kvality, která často překračuje 98% obsah vápenatých a hořečnatých uhličitánů. Toto je zapříčiněno faktem, že mnohé organismy vylučující karbonáty mohou přežít pouze ve velmi čistých vodách izolovaných od řek, které transportují větší množství částic vyplavených z půdy.

Karbonátové sedimenty mohou být také produkovány podobnou cestou organismy ve vnitrozemních vodách, ale výsledná ložiska nejsou tak rozsáhlá ani komerčně důležitá, jako ložiska z mořských vod.

Druhým procesem vzniku uhličitanu vápenatého je anorganický proces. Anorganické vysrážení uhličitanu vápenatého se vyskytuje jak v mořských, tak ve vnitrozemních vodách. Jedná se o relativně pomalý proces růstu krystalů na površích. Touto cestou vznikla některá významná komerčně využívaná ložiska oolitických vápenců a travertínů.

Z hlediska sedimentačního prostředí byla většina uhličitánových sedimentů formována in situ, v mělkých vodách. Hromadí se tam, kde se zrna vytvořila, nebo byly podrobeny omezenému transportu. Rozmanitost prostředí, které zahrnují pláže, laguny, útesy, přílivové mělčiny, pevninské šelfy, oceánské pánve, vedla ke vzniku mnoha druhů

ložisek. Tyto ložiska pak mají charakteristické vlastnosti související s prostředím, ve kterém byly vytvořeny. [1]

2.2 Diagenese

Pod pojmem diagenese jsou zahrnovány všechny chemické, fyzikální a biologické procesy, které proběhnou v sedimentu po jeho uložení — v průběhu litifikace a po ní. Diagenese končí buď metamorfózou, nebo zvětráváním v povrchových podmínkách. Pro vápence bylo popsáno šest hlavních procesů, které jsou dále uvedeny. [1] [6]

- Mikrobiální mikritizace – sinice a další organismy, jako jsou *Cliona celata* (houba sírová), mlži, mnohoštětinatci a houby, se zavrtávali do uhličitánových ložisek. Vyvrtané otvory se pak plnily strukturou uhličitanu vápenatého nazývanou mikrit (nejjemnější součást vápenců tvořená zrnky kalcitu o velikosti do 0,004 mm). Takto typicky vznikají útvary s mikritickou obálkou okolo skeletálních zrn.
- Cementace – je výsledkem proudění vody přesycené roztokem CaCO_3 , přes porézní vápencové sedimenty. Toto vede k růstu krystalů kalcitu v pórech, čímž se vzájemně stmelují jednotlivé části ložiska. Nejčastější cementační složkou ve středně až hrubě zrnitých vápencích je sparit, nebo kalcitový sparit. V některých vápencích může jako cementační složka figurovat oxid křemičitý ve formě křemene.
- Neomorfismus – zahrnuje rekrystalizaci. Aragonit má vyšší rozpustnost ve vodě jako kalcit, je tedy postupně rekrystalizován na produkty s velmi nízkým obsahem hořečnatých iontů. Kalcit rekrystalizuje ve větší krystaly, tím dochází k pomalému rozpouštění hořčíku ve vysoko hořečnatých kalcitech za vzniku usazenin s nízkým obsahem hořčíku.
- Rozpouštění – obecně nastává, když nenasycené podzemní vody proudí přes vápencová ložiska. To vytváří typický krasový vzhled na povrchu. Ve větších hloubkách jsou činností podzemních vod formovány charakteristické útvary (rýhy, dutiny, chodby, komíny, jeskyně), jakož i sekundární porozita.
- Kompakce – nastává v průběhu procesu nazývaného pohřbení. Je to kombinace fyzikálních efektů, jako je stlačování a drcení částic do menšího celku, a rozpouštění nebo rekrystalizace pod vysokým tlakem.
- Dolomitizace – vede k tvorbě dolomitu $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$. Může být produkován blízko u povrchu, brzo po vytvoření vápencového ložiska, nebo mnohem později v procesu pohřbení. Nejstarší uhličitánové horniny, které byli formovány v období Prekambria, jsou převážně dolomitické. Dolomity jsou běžně složeny z více jak 90 % $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, ve zbytku se pak hlavně vyskytuje kalcit. [1] [4]

2.3 Stáří vápenců

Vápence vznikaly během průběhu několika geologických ér dělených na geologické periody. Vrcholné období vzniku vápenců bylo v devonu a poté pokračovalo i během period jura a křída. [4]

Tab. č. 1: Geologický čas [17]

Geologický čas			
Eon	Éra	Perioda	Miliony let
fanerozoikum	kenozoikum	kvartér (čtvrtohory)	0 – 2,6
		neogén	2,6 – 23
		paleogén	23 – 66
	mezozoikum (druhohory)	křída	66 – 145
		jura	145 – 201
		trias	201 - 252
	paleozoikum (prvohory)	perm	252 -299
		karbon	299 – 359
		devon	359 – 419
		silur	419 -443
ordovik		443 – 485	
prekambrium	kambrium		485 – 541
	proterozoikum (starohory)		541 – 2500
	archaikum (prahory)		2500 – 3800
		hadaikum	3800 – 4600

2.4 Typy vápenců

Podle toho, jak vápence vznikaly, jejich vzhledu nebo složení, je dělíme na různé typy. Níže uvedené zahrnují a popisují většinu dnes známých ložisek.

- **Biosparity** – jsou nejrozšířenějším typem velkých ložisek dobře ložených vápenců. Skládají se z úlomků vápnitých schránek a malých skořápek v matrici z rekrystalizovaného kalcitu. Jsou typické pro vápence, které vznikly v éře prvohor, v periodě karbon.
- **Mikrity** – vápence pocházející z karbonátového bahna nebo naplavenin.
- **Biomikrity** – vápence složené z koster a částí organických pozůstatků v mikritové matrici.
- **Útesové vápence** – jsou nahromaděné agregáty organických pozůstatků, které se často skládají z celých skeletů živočichů a rostlin. Jelikož byli formováni jako silné vrstvy vyvýšenin, jsou vysoce fosilní s nedostatkem dobře ložené struktury.

V některých případech jsou tyto vápence i několik tisíců kilometrů dlouhé a jsou známé jako pobřežní, bariérové nebo atolové útesy. Vyskytují se převážně v tropických oblastech.

- Algal (řasové) vápence – jsou to biosparity nebo biomikrity, vznikající z produkce mořských řas.
- Oolitické vápence – oolity. Jsou tvořeny malými kulovými zrny (ooidy) s průměrem 1 mm a méně, které se vysráželi činností řas v turbulentních vodách a stmelili v kalcit.
- Dolomity – pojem dolomit používáme pro minerál ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), ale také pro horninu, která je tímto minerálem tvořena alespoň z 90 %. Dolomitická ložiska se často vyskytují jako samostatné bez vápence, ale mohou být také součástí větších vápencových ložisek.
- Křídly – vznikaly v éře druhohor v periodě křídly. Ukládaly se poměrně hluboko (50 až 400 m) na mořském dně. Jsou to tedy měkké bílé vápence, které vznikaly usazováním nepatrného množství naplavenin a velkého množství organického materiálu, jako byly destičky řas kokolityky, skelety dírkonošců a často také větší fosilie ramenonožců, mlžů a ostnokožců. Největší ložiska se nacházejí v severozápadní Evropě a v částech Severní Ameriky.
- Mramor – je metamorfovaný vápenec, byl tedy plně rekrystalizován a vytvrzen za hydrotermálních podmínek. Mramory vznikají z vysoce čistých vápenců, které se skládají z bílého kalcitu. Pokud jsou přítomny nečistoty jako dolomit, oxidy železa nebo jíly, mramor získává charakteristický skvrnitý či žilkovaný vzhled. V době antiky byl mramor hojně využíván pro svou dobrou opracovatelnost a leštitelnost, avšak i dnes je velmi žádaným materiálem.
- Travertin – je složen z krystalů kalcitu, které vznikli vysrážením z přírodních termálních pramenů. Má charakteristický pruhovaný vzhled s póry a je používán jako dekorativní kámen.
- Tufy – jsou také produkty chemického vysrážení z přírodních sladkovodních pramenů. Tvoří povrchovou krustu horniny a jsou měkčí a víc porézní jako travertin. [1]

2.5 Klasifikace karbonátových hornin

Vápence se klasifikují podle řady kritérií včetně mineralogického a chemického složení, výskytu organismů nebo podle vzniku a vývoje horniny. Vápence se pouze vzácně vyskytují čisté, většinou mají příměsi jílu, karbonátů, dolomitu, písku, případně fosfátů nebo minerálů s obsahem železa (křemen, grafit, limonit, hematit aj.) i organické

hmoty. Pokud tyto minerály tvoří s vápencem dvousložkovou řadu, tvoříme hranici rozdělení podle vzájemného obsahu těchto složek.

2.5.1 Dvousložkové řady vápenec – jílu a vápenec – dolomit

Dělení podle obsahu vápence a jílu – rozdělení podle Vachta

Tab. č. 2: Dělení vápence podle obsahu jílu [4]

Sediment	Obsah CaCO ₃ v %	Obsah jílu v %
Vápenec vysokoprocentní	100 - 98	0 – 2
Vápenec chemicky čistý	98 – 95	2 - 5
Vápenec	95 – 90	5 – 10
Jílovitý vápenec	90 – 75	10 – 25
Slín vysokoprocentní	75 – 40	25 – 60
Slín nízkoprocentní	40 – 15	60 – 85
Vápnitý jílu	15 – 5	85 – 95
Jílu	5 - 0	95 - 100

Dělení podle obsahu vápence a dolomitu

Tab. č. 3: Dělení dle obsahu vápence a dolomitu dle ČSN 72 1210 [4]

Název	Obsah minerálu v %		Chemické složení v %	
	kalcit	dolomit	CaCO ₃	MgCO ₃
vápenec	100 – 90	0 – 10	100 – 95,4	0 – 4,6
dolomitický vápenec	90 – 50	10 – 50	95,4 – 77,1	4,6 – 22,9
vápnitý dolomit	50 – 10	50 – 90	77,1 – 58,8	22,9 – 42,1
dolomit	10 - 0	90 - 100	58,8 – 54,3	42,1 – 45,7

2.5.2 Dělení vápenců podle zařazení v registru geofondu ČR

- Vysokoprocentní vápence (VV) – s obsahem alespoň 96 % karbonátové složky (z toho max. 2 % MgCO₃).
- Vápence ostatní (VO) – s obsahem karbonátů alespoň 80 %. Používají se k výrobě cementu, vápna horší kvality, pro odsiřování apod.
- Jílovité vápence (VJ) – s obsahem CaCO₃ kolem 70 % a vyššími obsahy SiO₂ a Al₂O₃. Používají se hlavně pro výrobu cementu.
- Karbonáty pro zemědělské účely (VZ) – s obsahem karbonátů alespoň 70 – 75 %.
- Cementářské a korekční suroviny (CK) – použití jako složky pro skladbu surovinové směsi pro výrobu slínku. [4]

2.5.3 Dělení podle velikosti karbonátových zrn

Zrnitou strukturu vápenců lze rozdělit na podtypy na základě velikosti karbonátových zrn na:

- Hrubě krystalická – více než 1,0 mm
- Středně krystalická - 0,25 – 1,0 mm
- Jemně krystalická - 0,05 – 0,25 mm
- Mikrokrystalická - 0,005 – 0,05 mm
- Kryptokrystalická – méně než 0,005 mm [4] [7]

2.5.4 Dělení podle chemického složení

Tab. č. 4: Třídění vápenců podle chemického složení dle ČSN 72 1217 [4]

Chemické složení v hmotnostních %	Třídy jakosti							
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
CaCO ₃ + MgCO ₃ min z toho MgCO ₃ max.	98,5 0,5	97,5 0,8	96,0 2,0	95,0 4,0	93,0 6,0	85,0 10,0	80,0 15,0	75,0
SiO ₂ max.	0,3	0,8	1,5	3,0	4,5	6,0	8,0	18,0
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ max. z toho Fe ₂ O ₃ min.	0,2 0,03	0,4 0,1	0,8 0,3	2,0 1,0	3,5 2,0	5,0 2,5	6,0 2,5	6,0
MnO	0,01	0,03	0,03	0,03	Nestanoví se			
SO ₃	0,08	0,1	0,2	0,2	0,3	0,5	0,5	2,0

Podle ČSN 72 12 17 jsou vápence a dolomity řazeny do osmi tříd jakosti podle chemického složení. První třída zahrnuje nejčistší vápence (výroba vzdušného vápna) a každá třída jakosti má své využití v různých odvětvích průmyslu. [4]

2.5.5 Klasifikace karbonátových hornin z hlediska struktury

Struktura – popisuje zejména velikost a tvar minerálních zrn hornin v mikroskopickém měřítku. Z hlediska zrnitosti rozlišujeme vápence na mikrozrné (zrna menší než 4 μm), jemnozrné (4 – 60 μm), střednězrné (60 – 200 μm) a hrubozrné (více než 200 μm). [1] Vápence se vlivem genetické a morfologické pestrosti složek vyznačují celou řadou struktur. Tyto struktury se dělí na tři základní skupiny: na struktury primární, sekundární a přechodné. [7] Pro podrobnější klasifikaci struktur vápenců se běžně používá Folkova či Dunhamova klasifikace.








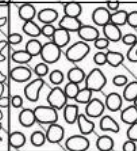
Folkova klasifikace (1980)

Užívá se k rozlišení zpevněných vápenců. Spočívá v kvalitativní specifikaci různých úlomků, spolu se zjištěním přítomnosti jemného kalu nebo naopak krystalovaného tmele v základní hmotě mezi zrny karbonátového sedimentu. Důležitá je kvantifikace velikosti

a množství komponent. Folk zjistil mnoho specifických zrn. Velmi drobná zrna a krystalky označil jako mikrit a oddělil je od větších částic, které nazval alochemy. Horní hranici mikritu položil na 4 μm. Co je ve spárách a v dutinách jakožto krystalový karbonátový tmel, označil Folk jako sparit. [6]

Tato klasifikace tedy dělí vápence do tří skupin podle zastoupení alochemů (klastů), matrix (mikritu) a cementu (sparitu):

- Klastické (alochemické) vápence – tvoří je alochemy. V pojivu mají sparit nebo mikrit.
- Chemogenní (orthochemické) vápence – mohou být mikritové nebo dismikritové. Obsahují pod 1 % alochemů.
- Autochtonní (biolitové) vápence – produkují je na místě rostoucí organismy (korálové, řasové vápence apod.) [8]

2/3 MATRIX Z VÁP. KALU (MIKRITU)				PŘIBLIŽNĚ STEJNÉ MNOŽSTVÍ MIKRITU A SPARITU	2/3 MATRIX Z KRYS TAL. TMELU (SPARITU)		
MIKRIT, DISMIKRIT 0 - 1 %	FOSILIFERNÍ MIKRIT 1 - 10%	ŘÍDCE PLNĚNÝ 10 - 50 %	BIOMIKRIT, HUSTĚ PĚCHOVANY > 50 %	SLABĚ PROMYTÝ BIOSPARIT	NETŘÍDĚNÝ BIOSPARIT	TŘÍDĚNÝ BIOSPARIT	BIOSPARIT SE ZAOBLĚNÝMI KLASTY
							
MIKRIT, FOSILIFERNÍ MIKRIT A DISMIKRIT		BIOMIKRIT		BIOSPARIT			

Obr. č. 1: Folkova klasifikace sedimentárních karbonátových hornin [6]

Dunhamova klasifikace (1962)

Na rozdíl od jiných klasifikací karbonátových hornin je Dunhamova klasifikace vhodná na zevrubný a zjednodušený popis vápenců, který nevyžaduje speciální training v zařďování těchto hornin. Jádrem klasifikace, základní čtyři třídy, zavedl R. J. Dunham s ohledem na jednoduchost a vztah k hrubým sedimentologickým rysům sedimentu. Později byla tato strukturně-texturní smíšená klasifikace doplněna o další třídy.

Třídy Dunhamovy klasifikace jsou tyto:

- Lime mudstone – kalový vápenec. Patří sem horniny tvořené ve většině jemnými, mikroskopickými úlomky a krystalky karbonátu. Příměs větších zrn je velmi malá.

- Wackestone – kalový vápenec s nepočtenými zrnky pískové velikosti. Tyto horniny jsou velmi časté.
- Packstone – vápenec napěchovaný bioklasty, které jsou zpravidla jemné a ostrohranné.
- Grainstone – vápencový pískovec. Časté je zaoblení a velikostní vytřídění zrněk, zároveň s vymytím většiny mikritu. Pokud je mikrit stále z části přítomný, hovoříme o špatně promytém vápencovém pískovci.
- Rudstone – litifikovaný vápencový štěrk, vápencový slepenec nebo brekcie. Klasifikační tradici odpovídá $d > 2$ mm, z důvodu mimořádné hojnosti hornin na rozhraní grainstone/rudstone, je lépe užívat $d > 5$ mm. Lze také použít hraniční název grainstone/rudstone.
- Bafflestone – kartáčový lapač. Tato hornina představuje materiál, který se zachycoval v kartáči větévek nebo v jiném složitě tvarovaném reliéfu.
- Bindstone – svazovaný vápenec. Hornina obsahuje různé bioklasty, litoklasty, mázdry vápencového písku nebo kalu. Rozhodující je křížové provázání kalciklastického sedimentu organogenními povlaky. Vzniká zde určitá nehomogenita horniny.
- Coverstone – pokrývaný vápenec. Hornina obsahuje celé sety jemných vrstviček, které byly uloženy jako vápencová bahna, písky nebo štěrky. V určitých intervalech je sediment překryt a fixován souvislým organogenním povlakem.
- Floatstone – představuje korály plovoucí v jemnější hmotě horniny, obdobný jev balvanitých bahnovců silikátových klastik. Je opravdu častou horninou.
- Framestone – pevná konstrukce z na sebe přirůstajících skeletů. Je tvořena korály nebo jinými rifogenními organismy.
- Biocementstone – jemně klastické vápence, masivní, tmelené vlivem mikroorganismů na pevnou horninu. Bývá součástí časně litifikovaných kalových kup.

Dunhamova klasifikace je nejpoužívanější klasifikací karbonátových hornin. Často se používá s některými prvky Folkovy, Leightonovy nebo Kukalovy klasifikace. [6]

OKOLÍ ÚTESU A HLUBŠÍ PÁNVE						REEF - BOUNDSTONE				
LIME-MUDSTONE	WACKESTONE	PACKSTONE	GRAINSTONE	FLOATSTONE	RUDSTONE	BAFFLESTONE	BINDSTONE	FRAMESTONE	COVERSTONE	BIOCEMENTSTONE
 < 10 % zrn > 2 mm			 > 10 % zrn objektů > 2 mm							

Obr. č. 2: Rozvinutá Dunhamova klasifikace [6]

2.6 Vlastnosti krystalických modifikací uhličitanu vápenatého

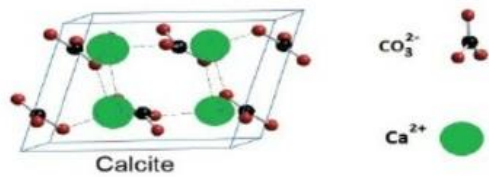
Hlavní složkou vápence je uhličitan vápenatý (CaCO_3), který má v krystalické formě několik polymorfních modifikací. V přírodě se vyskytuje převážně jako minerál kalcit a aragonit. Synteticky byla připravena další modifikace – vaterit. [4]

2.6.1 Kalcit

Kalcit je jeden z nejrozšířenějších minerálů na zemském povrchu, zejména v prostředí sedimentárních hornin. Podle odhadů tvoří kalcit 2 % objemu celé zemské kůry. Teoretické složení je CaCO_3 , mezi běžné izomorfní příměsi patří Mn, Fe, Mg. Kalcit je stabilní polymorfní modifikací CaCO_3 , na rozdíl od aragonitu a vateritu, které jsou stabilní jen v omezených PT podmínkách.

Agregáty kalcitu jsou kusové, zrnité, stébelnaté. Čistý kalcit je bezbarvý a průhledný, avšak obvykle je neprůhledný bílý anebo zabarvený příměsemi. Krystalizuje v klencové (trigonální) krystalové soustavě (viz. Obr. č. 3), je tedy dokonale štěpný podle ploch klence (romboedru). Na Mohsově stupnici má tvrdost 3. Hustota kalcitu je $2,71 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Jak již bylo popsáno, je hlavním minerálem tvořící vápence, které vznikají v mořích usazováním drobných schránek těch mikroorganismů, jejichž schránky jsou budovány kalcitem, méně často i přímým srážením z mořské či jezerní vody. Metamorfózou vápenců vznikají mramory, tvořené překrystalizovaným kalcitem, takže mramory jsou hrubozrnnější než vápence. Kalcit je také jednou z hlavních složek slínů a slínovců. [9] [10] [11]



Kalcit - klencová krystalová soustava

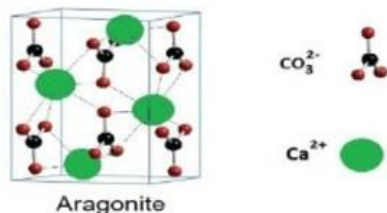


Obr. č. 4: Kalcit [46]

Obr. č. 3: Elementární buňka kalcitu [15]

2.6.2 Aragonit

Aragonit krystalizuje v kosočtverečné (rombické) krystalové soustavě. V přírodě se vyskytuje méně jako kalcit, avšak je poměrně běžný. Je bezbarvý, bílý, žlutý, zelený, šedý, fialový, červený, modrý, průhledný až neprůhledný, skelně až mastně lesklý. Nejčastěji tvoří agregáty různého typu: stébelnaté, paprsčité, kulovité, vrstevnaté, keříčkovité, krápníkovité, celistvé či porézní. Tvoří také sloupcovité až jehlicovité krystaly. Vzniká v dutinách vulkanických hornin, usazuje se z horkých pramenů, krystalizuje z roztoků na ložiskách rozličných nerostných surovin, vyskytuje se v karbonátových horninách (vápencích, sideritech, magnezitech), na puklinách serpentinitů (hadců), v evaporitech (solných a sádrovcových sedimentech). Buduje schránky některých organismů jako jsou měkkýši a koráli. Tvrdost podle Mohse je 3,5 – 4, hustota aragonitu je $2,93 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. [12] [13]



Aragonit - kosočtverečná krystalová soustava

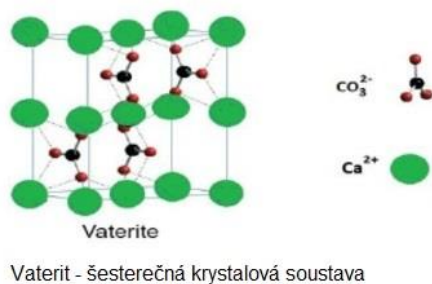


Obr. č. 6: Aragonit [47]

Obr. č. 5: Elementární buňka aragonitu [15]

2.6.3 Vaterit

Vaterit ($\mu\text{-CaCO}_3$) je metastabilní šesterečná (hexagonální) modifikace krystalizující za normální teploty a atmosférického tlaku. Do teploty $400\text{ }^\circ\text{C}$ je vaterit metastabilní. Může být stabilizován sírany. Krystaly jsou vláknité a bezbarvé. Tvrdost podle Mohse je 3, hustota vateritu je $2,65\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Výskyt vateritu v přírodě je vzácný, lze ho nalézt v blízkosti termálních pramenů a vřidel. Kvůli své vysoké rozpustnosti většinou překrystalizuje na kalcit nebo aragonit. Obvykle se s ním setkáváme v umělých materiálech, především v hydratovaných maltovinách připravovaných na bázi cementu. [4] [14]



Obr. č. 7: Elementární buňka vateritu [15]

Obr. č. 8: Vaterit [48]

3 Vápno

Pod pojmem vápno označujeme oxid vápenatý CaO o různém stupni čistoty, který vzniká výpalem (dekarbonací) přírodních vápenců. Kvalita vápence CaCO_3 hraje klíčovou roli při výrobním procesu, ovlivňuje konečnou kvalitu vápna a chemického složení. Vápenec se v přírodě může vyskytovat jako vysokoprocenní (nad 96 % karbonátové složky) nebo častěji s příměsí různé koncentrace.

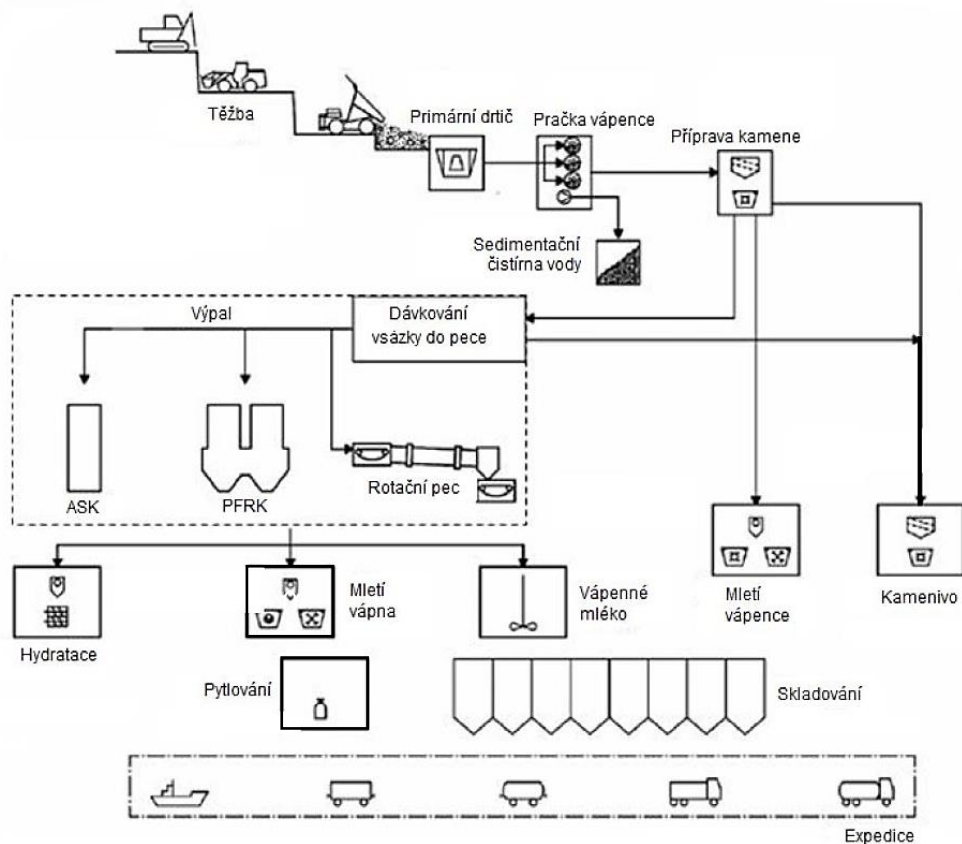
Pro stavební účely se všeobecně rozlišují dva základní druhy vápna:

- vápno vzdušné – má vysoký obsah CaO , příp. nízký obsah MgO . Součet těchto složek bývá u kvalitních druhů vzdušných vápen vyšší než 85 hm. %. Vápno s obsahem MgO vyšším než 7 % označujeme jako dolomitické.
- vápno hydraulické – vzniká z vápenců s obsahem příměsí nad 10 %. Tyto příměsi nejčastěji tvoří oxid křemičitý SiO_2 , oxid hlinitý Al_2O_3 a oxid železitý Fe_2O_3 .

Proces technologie výroby vápna začíná těžbou vápence. Vápenec se obvykle získává odstřelem v povrchových lomech. Následuje primární drcení (na velikost 100 – 250 mm) na čelistových, kuželových nebo odrazových drtičích, které mohou být umístěny ještě v lomu. Dalším krokem jsou sekundární drtiče (velikost zrna 5 – 80 mm), používají se čelistové a odrazové drtiče nebo kladivové mlýny. Velikost zrn upraveného

vápence musí odpovídat požadavku pece. Pro lepší proudění vzduchu při spalování se vápenec před vsázkou do pece pere. Následuje výpal. V zemích Evropské unie se nejvíce používají souproudá regenerativní šachtová pec (PFRK), prstencová šachtová pec (ASK), rotační pec s přehřívačem (PRK), dlouhá rotační pec (LRK), šachtová pec se smíšenou vsázkou (MFSK) a ostatní pece (OK).

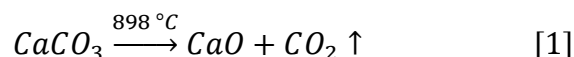
Výpal vápence probíhá při teplotách mezi 900 a 1200 °C, což postačuje k uvolnění oxidu uhličitého CO₂ a k získání oxidu vápenatého CaO. Vápence s větším obsahem MgCO₃ se vypalují spíše při nižších teplotách z důvodu jeho nižší teploty rozkladu. Podobně vápence obsahující hydraulické oxidy je nutné vypalovat při nižších teplotách, aby nevznikaly eutektické taveniny, které způsobují hutnění produktu. Při výpalu hydraulického vápna část CaO zreaguje s hydraulickými složkami za tvorby produktů, které jsou obdobné slínkovým minerálům portlandského cementu. Vzniká především dikalciumsilikát C₂S (od 800 °C) a trikalciumaluminát C₃A (od 900 °C). Trikalciumsilikát C₃S, tvořící hlavní složku portlandského cementu se může tvořit až nad teplotu 1250 °C. Po výpalu následuje drcení, mletí a expedice. Vápno může být ještě dále zpracováváno hašením s vodou na vápenný hydrát Ca(OH)₂. Celý proces technologie výroby vápna je zobrazen na obr. č. 9. [5] [44] [45]



Obr. č. 9: Technologie výroby vápna [45]

3.1 Proces dekarbonatace vápence

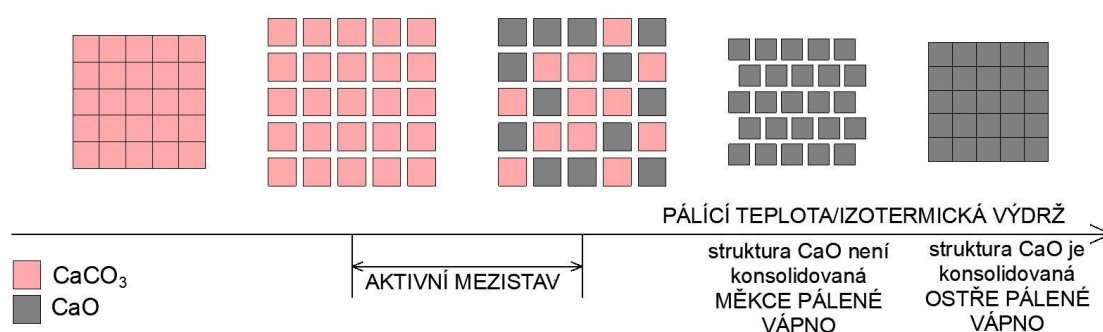
Jedná se o proces tepelného rozkladu vápence při pálení vápna. Probíhá podle rovnice:



Disociace uhličitanu vápenatého CaCO_3 probíhá za teploty, která závisí na parciálním tlaku CO_2 v atmosféře pece. Aby rozklad mohl probíhat, musí být tlak CO_2 uvolňovaného z CaCO_3 , resp. vápence větší než parciální tlak oxidu uhličitého z okolní atmosféry. K tomuto stavu dochází již při teplotách asi $600\text{ }^\circ\text{C}$. Rychlost rozkladu je však nepatrná, protože celkový tlak atmosféry je podstatně vyšší než tlak uvolňovaného CO_2 , který je odváděn z reakčního prostoru pouze difúzí. Reakce rozkladu začne intenzivně probíhat až při tzv. disociační teplotě, kdy jsou si uvažované tlaky rovny. Touto teplotou je obecně považována hodnota $898\text{ }^\circ\text{C}$, i když novější práce uvádějí spíše $902,5\text{ }^\circ\text{C}$. Teplota je tedy jedním z hlavních faktorů, které ovlivňují rychlost výpalu vápna.

Při pálení vápna se nadále snažíme o zvýšení rozkladného tlaku, čímž se urychluje celá reakce. Proto pálíme na teploty vyšší, než je rozkladná teplota. Odstraněním CO_2 z pecního prostoru posunujeme rovnováhu rozkladné reakce na stranu vápna. Vznikající CO_2 se snažíme odvádět dobrým odtahem kouřových plynů. [5] [44]

Podle povahy výpalu a výsledných vlastností rozlišujeme vápna měkce pálená a ostře pálená, jak je zobrazeno na Obrázku č. 10.



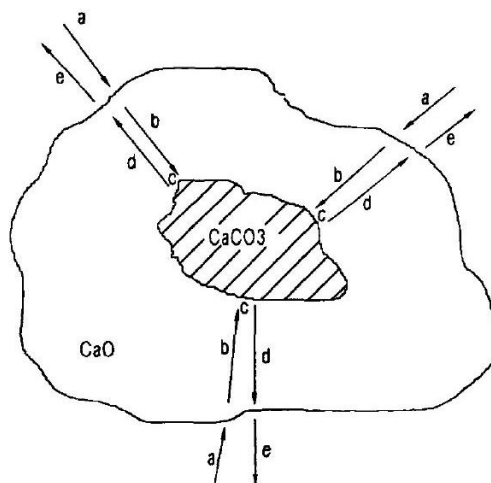
Obr. č. 10: Schéma mechanismu rozkladu CaCO_3

Měkce pálená vápna jsou charakteristická vysokou pórovitostí, vyšší hodnotou měrného povrchu a jsou tedy vysoce reaktivní. Tato vápna vznikají výpalem při nižších teplotách blízkých rozkladné teplotě, v provozních podmínkách jsou to teploty asi $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Jejich reakce s vodou je náhlá. Hydratační teplo se vybavuje jednorázově, vzniklá vápenná kaše je vydatná s výbornou plasticitou.

Ostře (tvrdě) pálená vápna mají ve srovnání s měkce pálenými vápnými nižší objemovou hmotnost a měrný povrch, jsou méně aktivní. V důsledku vyšší teploty (nad $1100\text{ }^\circ\text{C}$) je jeho struktura konsolidovaná. Jejich reakce s vodou je pozvolná, mají nižší vydatnost a nižší plasticitu. [44]

Rychlost rozkladu CaCO_3 dále závisí na struktuře vápence a na velikosti zrn. Při rozkladu postupuje teplo od povrchu do jádra zrna a takto probíhá i rozklad. K rozkladu tedy nedochází najednou v celé hmotě, ale postupně v tzv. pásmu disociace. Tímto pásmem rozumíme rozhraní mezi vrstvou vypáleného vápna a nevypáleným vápencem. Nejdříve se na povrchu zrna vápence vytvoří vrstva CaO , přes kterou difunduje CO_2 . Tloušťka této vrstvy narůstá rychlostí danou buď rychlostí difúze CO_2 , nebo rychlostí nukleace CaO . Z toho plyne, že pro zvýšení rychlosti rozkladu CaCO_3 jsou vhodná menší zrna vstupní suroviny ideálně kulovitého (kubického) tvaru. Závislost doby výpalu na velikosti zrn vápence však není lineární, podobně jako závislost postupu pásma disociace. Čím více proniká pásmo ke středu kusu vápence, tím více se mění podmínky rozkladu. Zvyšuje se odpor pro unikající CO_2 a mění se tepelná vodivost. [44]

Následující obrázek popisuje 5 stádií rozkladu vysoce čistého vápence při teplotách přesahujících disociační teplotu,



Obr. č. 11: Procesy zapojené v rozkladu vápence [1]

kde;

- teplo se přenáší z plynné atmosféry v peci na povrch částice,
- vedení tepla z povrchu zrna k pásmu disociace přes mikroporézní vrstvu vápna,
- teplo se spotřebovává k rozkladné reakci a posouvá pásmo disociace dovnitř zrna,
- uvolňovaný CO_2 difunduje přes vrstvu CaO k povrchu zrna a je zároveň ohříván teplotou zóny výpalu pece,
- CO_2 je odváděn z povrchu zrna do plynné atmosféry pece.

Fyzikálně chemické děje stádií a, c a e jsou relativně dobře pochopeny, ovšem vliv mikrostruktury vrstvy vápna v stádiu b a d je komplexní a částečně závisí na vlastnostech vápence. Pokud se vrstva CaO změní následkem slinování, odvádění CO_2 je ztíženo.

Mechanismem rozkladu CaCO_3 se roku 1961 zabýval pan Hedin. Pro výzkum použil islandský vápenec, disociace probíhala v autoklávu za regulovaného tlaku CO_2 , povrch CaO byl sledován elektronovým mikroskopem, dále sledoval smrštění slinováním aj. Výsledky experimentu autor popsal následovně:

- a) pod $1070\text{ }^\circ\text{C}$ – kinetika rozkladu je určována společně sdílením tepla a chemickým procesem, zahrnujícím nukleaci CaO .
- b) struktura CaO závisí na teplotě a rychlosti rozkladu, ve shodě s teorií nukleace. Slinování se urychluje s rostoucí teplotou a rychlostí rozkladu.
- c) nad $1070\text{ }^\circ\text{C}$ – slinování vrstvy CaO ovlivňuje rozkladnou reakci vznikem odporu proti transportu CO_2 . Vznikají komplikované vztahy mezi reakční rychlostí a slinováním.
- d) nad $1180\text{ }^\circ\text{C}$ – vliv slinování na rozklad se stává méně významným, patrně vlivem vysokého vnitřního tlaku CO_2 .

Hedin ve své práci také uvádí vztah průběhu rozkladu ke struktuře vápence. Hrubě krystalické, hutné vápence se rozkládají obtížněji než jemnozrnné, protože je ztížen únik CO_2 . Až při vyšších teplotách může dojít ke vzniku trhlin účinkem vysokého vnitřního přetlaku CO_2 . Hrubě krystalické a oolitické vápence jsou mnohem náchylnější k slinování a produkují vápno o nižší reaktivitě. Snadněji se vypalují vápence pórovité, obsahující přirozené trhliny, které jsou cestami úniku CO_2 . Navíc umožňuje vnitřní povrch nukleaci CaO i uvnitř zrna. Trhliny mohou vznikat také vlivem lišících se hodnot délkové teplotní roztažnosti krystalů kalcitu v různých směrech zejména u hrubě krystalických vápenců. Tyto jevy mohou vést až k samovolnému rozpadu zrn při výpalu. Vápence, které se při výpalu rozpadají, jsou k výrobě vápna málo vhodné, protože způsobují technologické problémy při výpalu. [1] [5]

K docílení úplného rozkladu zrn vápence bez nebezpečí nedopalu či přepalu, je vhodné dodržovat stejnoměrnou velikost zrn či kusů vápencové suroviny. V praxi jsou tyto úvahy znesnadněny tím, že se vápenec vypaluje v poměrně velkých částicích nestejně velikosti. V šachtových pecích je maximální velikost částic $75 - 150\text{ mm}$, v rotačních pecích 50 mm , jedinou výjimku tvoří rotační pec Rosa-Petr, kdy se surovina pro výpal mele. Dalším aspektem je nerovnoměrné rozložení teploty vlivem pomalého prohřívání na reakční teplotu směrem od povrchu dovnitř zrna. [1] [5]

Dobu dekarbonatace může zkrátit vyšší tepelná vodivost vápence. Tepelná vodivost závisí na struktuře vápence a posléze i vápna. Vliv tepelné vodivosti klesá se zmenšující se velikostí částic.

Z hlediska chemického složení rychlost výpalu ovlivňuje čistota vápence. Přítomnost příměsí má vliv na rychlost posunu pásma disociace. Oxid křemičitý výrazně snižuje

teplotu, při níž dosáhne tlak uvolňovaného CO_2 tlaku okolní atmosféry. Z dalších minoritních oxidů se jedná o oxid železitý Fe_2O_3 a oxid hlinitý Al_2O_3 . [44]

Toto byli obecní principy ovlivňující proces dekarbonatace. Pro vytvoření jednotné teorie dekarbonatace CaCO_3 byly prováděny mnohé pokusy, ale všechny měly určitá omezení. Předpokládá se, že je to způsobeno následujícími důvody:

- dekarbonatace se skládá z několika procesů (viz Obr. č. 11), kdy každý z nich může být hodnocen podle individuálních okolností
- výrazný efekt mohou mít rozdíly v krystalografii a mikrostruktuře vápence
- mikrostruktura páleného vápna (zejména měrný povrch) může mít významný efekt. Toto závisí na teplotě výpalu, nečistotách ve vápenci a na čase expozice v peci po ukončení dekarbonatace. [1]

4 Krystalické látky

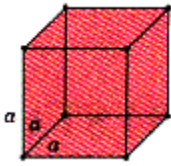
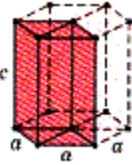
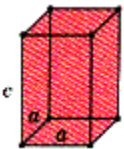

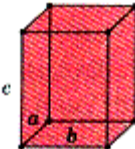
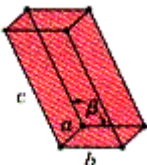
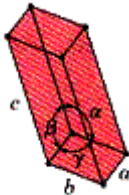
Každá látka může existovat ve třech stavech – plynném, kapalném a pevném, v závislosti na teplotě. Poklesem teploty klesá také energie tepelného pohybu molekul látky. U plynné látky je tato energie natolik vysoká, že se molekuly chovají jako téměř nezávislé částice volně se pohybující v prostoru. Ochlazením dojde k poklesu energie tepelného pohybu, molekuly se dostanou do těsného kontaktu a začnou se mezi nimi uplatňovat silové vazby, přičemž tyto vazby jsou nestálé. Látka přechází do kapalného stavu. Dalším snižováním teploty je tepelný pohyb částic redukován natolik, že není schopen porušit vazbu mezi sousedními molekulami. Vazby jsou stálé a vzniká tuhý stav.

Ztuhne-li pevná látka bez krystalizace, dojde ke vzniku vnitřně neuspořádané, amorfní látky. Energeticky výhodnější je seskupení krystalických látek. Při krystalizaci se atomy či molekuly trojrozměrně periodicky uspořádají na dlouhou vzdálenost do struktury krystalové, která je charakterizována vzájemně neměnnou orientací molekul. [18] [19]

Krystalovou strukturu lze geometricky idealizovat na soubor bodů pravidelně rozmístěných v prostoru neboli na tzv. mřížku. Každý bod představuje hmotnou jednotku – atom či skupinu atomů. Body mřížky je možné navzájem propojit pravidelnou sítí přímků. Tím se mřížka rozloží na odpovídající počet elementárních buněk. Rozměry elementární buňky, délky hran a , b , c a jimi sevřené úhly α , β , γ , se nazývají mřížkové parametry. [16] [18]

Pomocí těchto parametrů můžeme definovat 7 krystalových soustav:

Tab. č. 5: Krystalové soustavy [22]

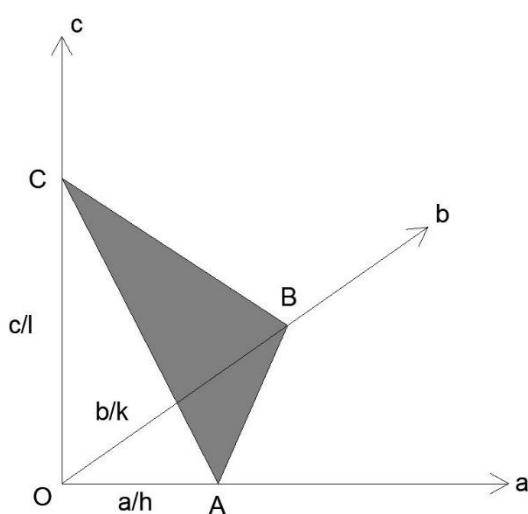
Krystalická soustava	Elementární buňka	Mřížkové parametry
Krychlová (kubická)		$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Šesterečná (hexagonální)		$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Čtverečná (tetragonální)		$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Klencová (trigonální)		$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Kosočtverečná (rombická)		$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Jednoklonná (monoklinická)		$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Trojklonná (triklinická)		$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Elementární buňky dělíme podle toho, kolik mřížkových bodů připadá na jejich objem – na primitivní a centrované. Na primitivní buňku připadá pouze jeden mřížkový bod (minimální objem), na centrovanou buňku připadá více mřížkových bodů (násobný objem). [18]

4.1 Krystalové roviny

Vzhledem k periodičnosti mřížky lze krystaly prokládat i roviny, resp. soubory rovnoběžných rovin. Krystalové roviny je možno charakterizovat pomocí soustavy tří os, které neleží v téže rovině. Jak ukazuje obrázek č. 12, na třech osách o délkách a , b , c vytíná rovina ABC úseky OA , OB a OC . Délky vyřatých úseků můžeme vyjádřit relativně vzhledem k délkám os a , b , c , tedy jako OA/a , OB/b , OC/c . Převrácené hodnoty takto vyjádřených relativních délek pak budou a/OA , b/OB , c/OC . Podařilo se dokázat, že je vždy možné najít takové hodnoty a , b , c , aby tyto obrácené hodnoty byly vyjádřeny malými celými čísly. Platí tedy

$$\frac{a}{OA} = h; \quad \frac{b}{OB} = k; \quad \frac{c}{OC} = l \quad [2]$$



Obr. č. 12: Rovina v krystalu [16]

kde h , k , l jsou celá malá čísla. Návrh, aby se obrácených hodnot odvozovacích koeficientů (hkl) používalo jako indexů sloužících k definování jednotlivých ploch krystalů, předložil roku 1839 W. H. Miller. Nazýváme je tedy Millerovými indexy. [16]

Kolmá vzdálenost mezi kterýmikoliv dvěma sousedními rovinami v souboru je vždy stejná a nazývá se mezirovinná vzdálenost (symbol d). Slouží k popisu krystalických látek, neboť neexistují dvě látky se stejnou mezirovinnou vzdáleností. [18]

Pro mezirovinnou vzdálenost d v pravoúhlých systémech platí

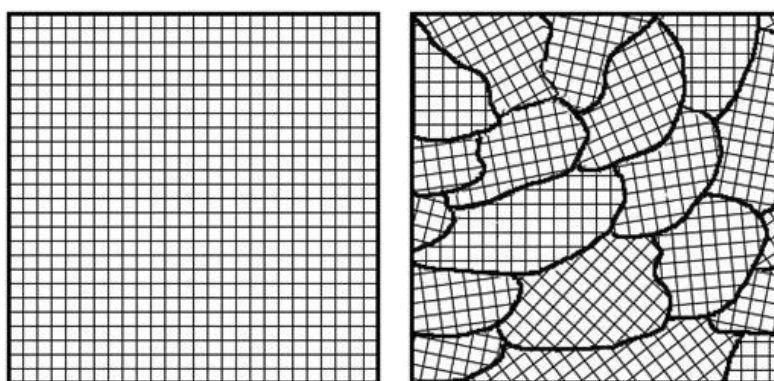
$$d = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} \quad [3]$$

4.2 Krystalit

Ideální krystal jako pevná látka, v níž jsou stavební prvky pravidelně uspořádány v opakujícím se vzoru, který se zachovává na velké vzdálenosti, je často značně vzdálena realitě. Krystalit představuje určitý počet buněk krystalové struktury navzájem

systematicky spojených vazbami a tvořících koherentně difraktující doménu. Jedná se o část hmoty se souvislou pravidelnou strukturou.

V ideálním případě je krystal tvořen jedním krystalitem, mluvíme tedy o monokrystalu. Pokud je krystal tvořen více krystalitů, jedná se o polykrystal. Krystalinita, tedy velikost krystalitů, ovlivňuje výslednou strukturu a vlastnosti materiálu. S rostoucí krystalinitou klesá měrný povrch a snižuje se reaktivnost materiálu. Při zvýšení krystalinity na úroveň velikosti krystalu dostáváme monokrystal. Naopak snižováním krystalinity v polykrystalu se blížíme látce amorfní. Uspořádání krystalitů může být vrstevnaté, mozaikovitě nebo i téměř náhodné. Různá orientace zrn u polykrystalických látek způsobuje, že jsou izotropní. Typickou vlastností monokrystalů je naopak anizotropie. [20] [21] [28]



Obr. č.13: Struktura monokrystalu a polykrystalu [28]

5 Metody měření velikosti krystalitů

Pro měření velikosti krystalitů jsou známé metody transmisní elektronová mikroskopie a rentgenová difrakční analýza. U transmisní elektronové mikroskopie je možné díky vysoké rozlišovací schopnosti přímo zobrazit hledanou velikost. Dále bude popsán princip metody. U rentgenovy difrakční analýzy se velikost krystalitů získá odečtením rozšíření píku v difraktogramu a výpočtem ze Scherrerovy rovnice. Tento postup byl použitý při studiu dekarbonatace vápence v této práci a bude dále detailněji popsán.

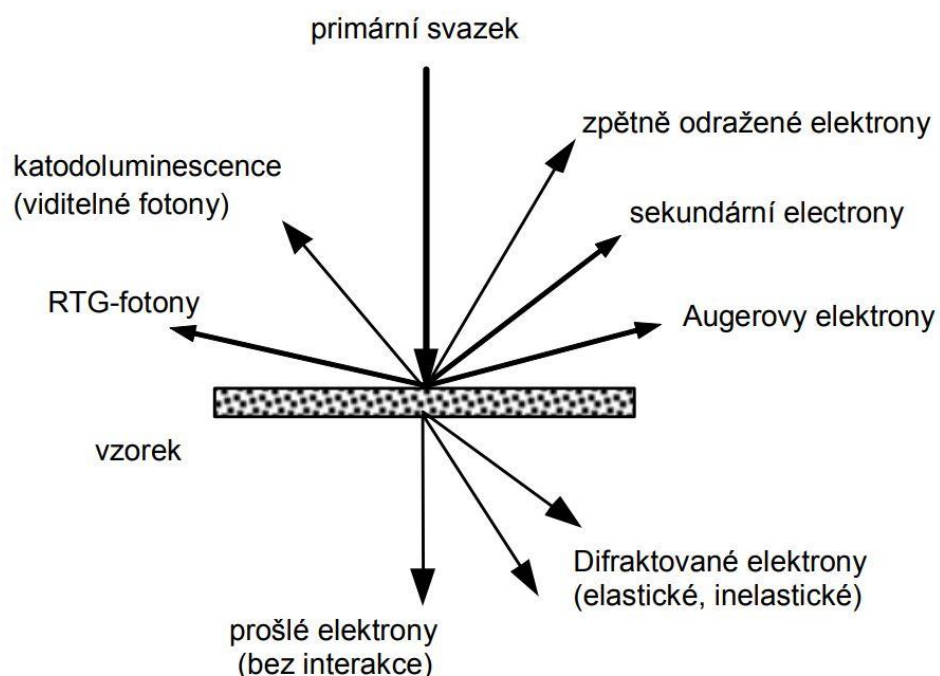
5.1 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

Elektronovou mikroskopii jako metodu umožňující studium mikrostruktury materiálu rozdělujeme podle interakcí elektronového svazku s pozorovaným preparátem a následně fyzikální tvorby obrazu na skenovací (SEM) a transmisní (TEM). [33]

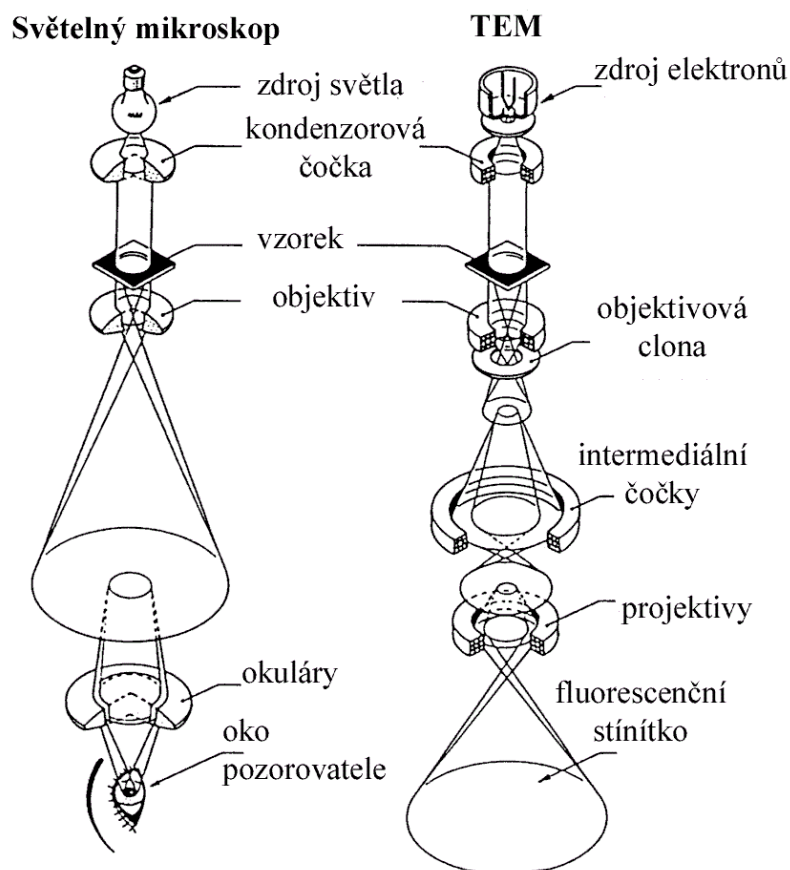
Transmisní elektronová mikroskopie (dále pouze TEM) je založena na obdobném principu jako optická mikroskopie. Světelný zdroj optického mikroskopu je zde nahrazen zdrojem elektronů, skleněné čočky jsou nahrazeny elektromagnetickými a místo okuláru je fluorescenční stínítko. TEM mikroskop pokrývá zvětšení v intervalu 2 000x až

20 000 000x. Umožňuje zobrazit mikrostrukturu materiálu, pomocí elektronové difrakce lze určit symetrii krystalové mřížky, identifikovat čarové a plošné krystalové poruchy. Mikroskop vybavený detektorem rentgenového záření a elektronovým spektrometrem umožňuje provádět kvantitativní chemickou analýzu (kromě H a He). Chování materiálu je možné pozorovat i během ohřívání nebo ochlazování přímo in-situ v elektronovém mikroskopu. [30] [31]

Mikrostruktura je studována ve vakuu pomocí elektronového svazku, který vzniká žhavením nejčastěji wolframové katody. Elektrony jsou dále urychlovány směrem k anodě elektrickým polem o napětí 50 - 200 kW. Zvyšováním tohoto napětí zvýšíme rychlost elektronů, ke které je nepřímo úměrná vlnová délka. Vlnová délka je pak určující hodnotou pro rozlišovací schopnost mikroskopu, neboť objekty menší, než je vlnová délka nemohou být v obraze patry. Při urychlovacím napětí 150 kV je možno pozorovat jednotlivé atomy. Urychlené elektrony pronikají pozorovaným preparátem a interakcemi s ním jsou odchylovány od původního směru. Většina odchýlených elektronů je pomocí clony ze svazku vyloučeno. Elektronový svazek je upravován zobrazovací soustavou. Její součástí je objektivová čočka, nejvýkonnější čočka mikroskopu. Na její kvalitě závisí rozlišovací schopnost, a tedy i rozsah použití mikroskopu. Obraz je tvořen dopadem převážně neodchýlených elektronů na zobrazovací systém, který představuje fluorescenční stínítko. [30] [31] [33]



Obr. č. 14: Signály vznikající v transmisním elektronovém mikroskopu [31]



Obr. č. 15: Schéma optického a transmisního elektronového mikroskopu [32]

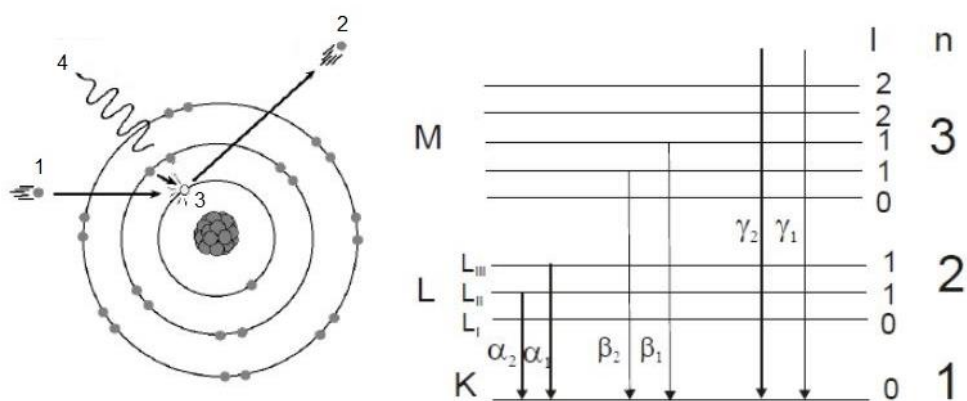
5.2 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Rentgenová difrakční analýza (zkratka XRD z anglického X-ray diffraction) je nedestruktivní metoda pro charakteristiku krystalických látek. Je založena na principu analýzy interakce rentgenova záření s jednotlivými atomy ve struktuře minerálu. Poskytuje informace o mineralogickém, případně chemickém složení zkoumané látky, krystalové struktuře, rozměru elementární buňky, přednostní orientaci krystalů a dalších strukturních parametrů, jako je velikost částic, krystalinita, napětí v krystalové struktuře a poruchy krystalové struktury. [25] [27]

5.2.1 Rentgenové záření

Rentgenové záření je elektromagnetické záření s vlnovou délkou (10^{-8} - 10^{-12} m), bylo objeveno v roce 1895 W. C. Röntgenem. Pro difrakci se používají pouze krátké vlnové délky rentgenového záření (tvrdé rentgenové záření) do 10^{-10} m. Toto záření je vhodné pro dané použití díky faktu, že jeho vlnová délka je shodná s meziatomovou vzdáleností zkoumané látky.

Nejběžnějším zdrojem rentgenového záření jsou rentgenové lampy. V lampě jsou katodou (wolframová spirála) emitovány elektrony, které jsou urychleny vysokým napětím (50 kV) směrem k anodě. Anoda je kovová destička vyrobená nejčastěji z mědi, molybdenu, kobaltu či z chromu. Při dopadu elektronů s vysokou energií na anodu se částice zabrzdí a jejich ztracená energie je uvolněna jako energie záření. Jsou vyzařovány fotony. Takto vzniklé rentgenové záření má spojité spektrum. Charakteristické spektrum vzniká vyražením elektronu z některé z vnitřních energetických hladin atomu (zpravidla K a L) a následným zaplněním této vakance elektronem z vyšší hladiny na uvolněnou hladinu. [24] [26] [27]



Obr. č. 16: Vznik rentgenova záření [29]

Na obrázku č. 16 vlevo je zobrazen vznik rentgenova záření dopadem fotonu na danou energetickou hladinu (1), vyražením elektronu (2) a následným zaplněním této vakance elektronem z vyšší energetické hladiny (3), což je provázeno vyzařením rentgenova záření (4). V pravé části pak vidíme složky charakteristického spektra rtg. záření na energetických hladinách, kde n je hlavní kvantové číslo. [27]

5.2.2 Difrakce rentgenova záření

Interakce rentgenova záření s hmotou je děj, jehož výsledkem může být primární procházející rtg. svazek, difraktovaný rtg. svazek, modifikované rtg. záření nebo rozptýlené záření.

Při studiu krystalových struktur se využívá difraktované rentgenovo záření. Difrakce je fyzikální jev, který si lze představit jako konstruktivní interferenci rentgenových vln po ohybu primárního rtg. záření. K tomuto jevu dochází na elektronech, které jsou obsaženy v atomových obalech jednotlivých prvků struktury. K difrakci rtg. paprsku dochází pouze při splnění přesně definovaných podmínek. Tyto podmínky lze vyjádřit Laueho nebo Braggovou rovnicí. [27]

5.2.3 Laueho rovnice

Při Laueho metodě se pracuje s rentgenovým zářením o spojitém spektru, zahrnujícím širokou škálu vlnových délek. Podmínkou pro difrakci při průchodu záření trojrozměrnou mřížkou jsou níže uvedené rovnice, kdy musí být splněny všechny tři současně.

$$\begin{aligned}a \cdot (\cos \alpha - \cos \alpha_0) &= h \cdot \lambda \\b \cdot (\cos \beta - \cos \beta_0) &= k \cdot \lambda \\c \cdot (\cos \gamma - \cos \gamma_0) &= l \cdot \lambda\end{aligned} \quad [4]$$

V těchto rovnicích a , b , c představují periodu identity krystalové struktury ve směru osy x , y a z . α_0 , β_0 a γ_0 značí úhly, které svírá směr dopadajícího paprsku s řadami difraktujících center, rovnoběžnými s každou ze tří os krystalu. α , β a γ jsou odpovídající difrakční úhly, které svírá s uvedenými řadami difraktujících center sekundární paprsek. Difraktované záření pro každou řadu atomů ve směru os x , y , z , trojrozměrné mřížky leží na povrchu difrakčního kužele – Laueho kužele. Směr difraktovaného záření tedy odpovídá průsečíku těchto kuželů. [16] [27]

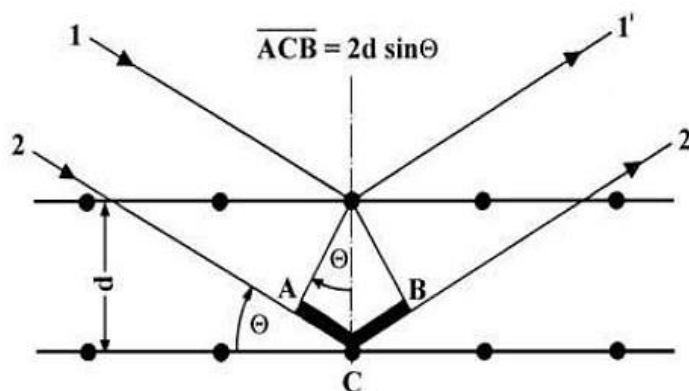
5.2.4 Braggova rovnice

Braggova metoda vychází z použití monochromatického paprsku rentgenového záření, tedy paprsku o jediné vlnové délce. Difrakci rentgenového záření lze prezentovat jako „odraz“ na soustavě rovnoběžných atomových rovin krystalu.

Při dopadu svazku rentgenových paprsků na tyto roviny se některé z paprsků odrazí od vrchní vrstvy atomů, přičemž úhel odrazu je roven úhlu dopadu. Všechny vlny odražené touto rovinou krystalu jsou spolu ve fázi. Některé z paprsků budou absorbovány a odraženy druhou vrstvou a stejně tomu bude i u dalších vrstev. Vlny odražené různými nad sebou ležícími vrstvami budou spolu ve fázi jen za zcela určitých podmínek. Úhel θ musí být takový, aby dráhový rozdíl (na Obr. č. 17 součet délek úseček AC a CB) mezi vlnami odraženými od kterýchkoliv dvou sousedních rovin byl roven celistvému násobku vlnové délky, tj. $n \cdot \lambda$. Platí tedy

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad [5]$$

kde d je mezivinná vzdálenost sousedních atomových rovin, λ je vlnová délka dopadajícího a difraktovaného záření, θ je difrakční úhel a n je celé číslo, které reprezentuje násobek vlnové délky. Úhel mezi dopadajícím a difraktovaným svazkem je 2θ . [16]



Obr. č. 17: Braggova rovnice [23]

5.2.5 Princip rentgenového difraktometru

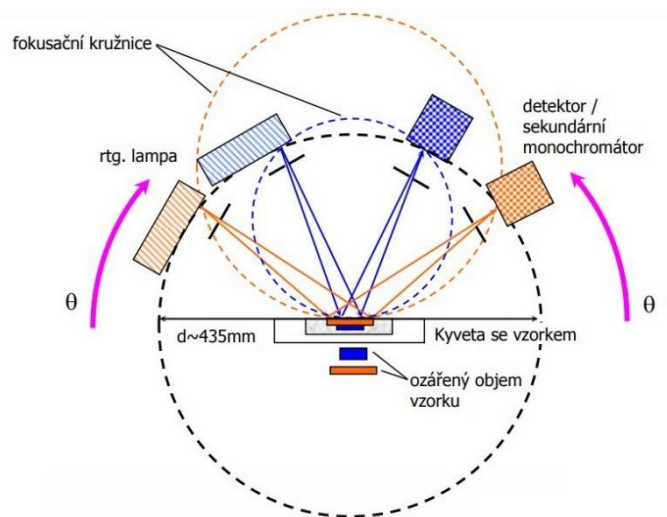
Rentgenový difraktometr, zařízení pro rentgenovou difrakci, sestává ze tří základních částí – zdroj rentgenového záření (trubice s katodou a anodou), držák vzorku a detektor rentgenového záření. Rentgenové záření je generováno na katodě zahříváním vlákna, kdy katoda emituje elektrony urychlované vysokým napětím. Paprsek elektronů dopadá na anodu. Až mají emitované elektrony dostatečnou energii vyrazit elektrony z energetické vrstvy atomu v anodě, je vyzářeno charakteristické spektrum rentgenového záření.

Toto spektrum se skládá z několika komponentů, nejběžnější z nich jsou K_{α} a K_{β} . K_{α} se z části skládá z $K_{\alpha 1}$ a $K_{\alpha 2}$. $K_{\alpha 1}$ má o něco kratší vlnovou délku a dvakrát větší intenzitu než $K_{\alpha 2}$. Tyto specifické vlnové délky jsou charakteristické pro materiál anody (Cu, Fe, Mo, Cr). Pro docílení monochromatického rentgenového záření potřebného k difrakci, jej musíme filtrovat pomocí fólií nebo krystalovými monochromátory. $K_{\alpha 1}$ a $K_{\alpha 2}$ mají vlnové délky dostatečně blízké, takže můžeme použít jejich vážený průměr. Měď, s $\text{CuK}_{\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$, je nejčastějším prvkem pro monokrystalickou difrakci.

Tyto rentgenové paprsky jsou kolimovány a usměrňovány na vzorek. Tak jako jsou nakláněny vzorek s detektorem, je zaznamenávána intenzita odražených rentgenových paprsků. Jakmile dopadající rentgenové paprsky na vzorek splní Braggovu rovnici, dojde k interferenci difraktovaného záření. Detektor zaznamená a zpracovává intenzitu difraktovaného záření pod úhlem θ . Vynesemím závislosti intenzity záření na difrakčním úhlu θ dostaneme tzv. difraktogram.

Geometrie rentgenového difraktometru je taková, že se vzorek otáčí po trase kolimovaného rentgenového paprsku pod úhlem θ a rentgenový detektor upevněn na ramenu sbírá difraktované rentgenové paprsky a otáčí se pod úhlem 2θ . Zařízení pro dosažení úhlu a otáčení vzorku se nazývá goniometr. Pro typické práškové vzorky jsou data sbírána pro 2θ od 5° do 70° , tyto úhly jsou přednastaveny v rentgenovém zařízení.

[24] [27]



Obr. č. 18: Uspořádání práškového difraktometru typu Bragg-Brentato [34]

5.2.6 Prášková rentgenová difrakční analýza

Jedná se o informačně bohatou metodu, která je velmi vhodná ke kvalitativním i kvantitativním charakteristikám krystalických látek. Na rozdíl od elektronové mikroskopie poskytuje globální parametry zkoumaného materiálu. Výhodou této metody je, že odpadá nutnost použití monokrystalu. [37]

Společným rysem práškových metod rentgenové difrakce je použití vzorku ve formě prášku. Ideální vzorek je tvořen statisticky nekonečným množstvím náhodně orientovaných částic velikosti méně než 10 μm . Při náhodné orientaci se při dopadu rentgenového svazku na preparát zvyšuje pravděpodobnost, že část krystalů bude v příznivé orientaci, kdy některá ze strukturních rovin splní Braggovu rovnici a dojde k zesílení difraktovaného záření a jeho detekci.

V dnešní době plně automatizovaných systémů je příprava vzorku většinou nejvíce kritickým faktorem pro kvalitu výstupních dat. Vzorek je nutné vhodně pomlít tak, abychom zamezili přednostní orientaci částic, zejména u látek s destičkovitými a jehlicovitými krystaly. Následně je vzorek natlačen do válcové kyvety. [35] [37] [38]

5.2.7 Vyhodnocení výsledků práškové difrakční analýzy

Jak již bylo uvedeno výše, při splnění Braggovy podmínky dochází k interferenci difraktovaného záření, které je zaznamenáno detektorem pod úhlem θ . Vynesáním grafické závislosti těchto parametrů získáváme difraktogram. Na ose x je vynesena poloha detektoru ve stupních 2θ . Na ose y je intenzita I difraktovaného svazku, která do značné míry vyjadřuje množství částic daného materiálu ve vzorku. Proto je intenzita základní veličinou pro kvantitativní analýzu. Obvykle se vyjadřuje v počtu pulsů za sekundu nebo absolutním počtem pulsů.

Jednotlivé difrakční maxima (vrchol difrakční linie – píku) na záznamu odpovídají difrakci na určitých strukturních rovinách. Jelikož známe úhel θ a víme vlnovou délku použitého rentgenového záření λ , můžeme z Braggovy rovnice vypočítat hodnotu mezirovinné vzdálenosti d . K souboru difrakčních maxim v celém záznamu představujících soubor d hodnot odečteme odpovídající intenzity na ose y . Tato data jsou pro každou fázi jedinečná, na jejich základě je tedy můžeme identifikovat porovnáním s daty uvedenými v databázích. Jednou z neobsáhlejších je mezinárodní databáze JCPDF, kde najdeme karty desítek tisíc standardů krystalických fází.

Kromě určení fázového složení materiálu je práškový difraktogram nadále nositelem cenných údajů o mikrostruktuře zkoumaného materiálu. Dešifrovat obsažené informace však není vždy jednoduché a vyžaduje značnou dávku znalostí a zkušeností. Nezbytným vstupním krokem je co možná nejpřesnější určení vstupních parametrů naměřených difrakčních profilů jednotlivých difrakcí a dále korekce instrumentálních vlivů. Profil rentgenové difrakční linie je možné charakterizovat několika parametry, které přímo souvisí s některými strukturními a mikrostrukturními charakteristikami materiálu, tak jako je uvádí tab. č. 6. [35] [36]

Tab. č. 6: Mikrostrukturní charakteristiky materiálu [36]

Typ parametru	Mikrostrukturní charakteristika materiálu
Polohy difrakčních píků 2θ	mřížkové parametry – geometrie krystalové mříže – poruchy krystalové mříže, zbytková napětí
	kvalitativní fázová analýza
Integrální intenzity I	struktura krystalové mříže (strukturní motiv, druh atomů)
	přednostní orientace krystalů, kvalitativní fázová analýza
	střední kvadratické výchylky atomů
Šířky (FWHM – pološířka)	velikost koherentně difraktujících domén – krystalitů
	vnitřní nehomogenní mikroskopická napětí, poruchy krystalové mříže (dislokace, dislokační smyčky)
Tvarové indexy (Fourierovy indexy)	rozdělení poruch, velikost částic, indikace typu poruch

Ze spojitých difrakčních záznamů je možné určovat polohy a intenzity difrakčních linií při nepříliš vysokých požadavcích na přesnost. Pro efektivní zpracování je nutné použít krokový záznam a digitální zpracování.

V současnosti existují tři skupiny metod zpracování difrakčních záznamů:

1. Přímá analýza profilů izolovaných difrakčních linií
2. Modelování skupin difrakčních profilů pomocí vhodných analytických funkcí
3. Modelování celého záznamu najednou součtem analytických funkcí obsahujících vliv tvarových a instrumentálních faktorů či dokonce závislých na atomové struktuře látky (Rietveldova metoda)

První přístup je možný aplikovat pouze na dobře separované difrakční linie. Píky je třeba nejprve nalézt. Hledání je většinou zároveň spojeno s určením polohy, případně výšky píku. Hledání můžeme uskutečnit pomocí mnoha algoritmů, nebo můžeme hledat maxima v souboru dat. Následně provádíme přímou analýzu. Ta sestává z několika kroků: separace pozadí, vyhlazení, korekce na úhlové závislé faktory, odečtení komponenty $K_{\alpha 2}$ a vlastního určení parametrů difrakčních profilů (poloh, intenzit, šířek a tvaru linií).

V mnoha případech jsou jednotlivé profily více či méně překryté. Toto nastává tehdy, kdy se jedná o difraktogramy směsí látek, u silně defektních materiálů, u velmi jemných prášků, u látek s velkou elementární buňkou, či u tenkých vrstev. V praxi se používá několik funkcí, nejrozšířenější z nich je Rietveldova metoda. Parametry funkce popisující celý záznam lze rozdělit do několika skupin, z nichž Rietveldova metoda pracuje se strukturními parametry vstupních dat. Separuje překrývající se píky a tím umožňuje analýzu vícefázových látek, kvantitativní zastoupení jednotlivých struktur a upřesňuje jejich mřížkové parametry. [35] [36]

5.2.8 Výpočet velikosti krystalitů

Velikost krystalitů je možno spolehlivě vypočítat pomocí šířky difrakčních linií z difraktogramu do velikosti 100 nm. Paul Scherrer roku 1918 publikoval metodu, která umožňuje výpočet změřením FWHM (full width of half maximum), tedy šířky píku v polovině jeho výšky, v češtině také ne zcela přesně označovanou pod názvem pološířka. Rovnice má následující tvar:

$$B(2\theta) = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos\theta} \quad [6]$$

kde B je šířka v píku v polovině výšky, λ je vlnová délka použitého rentgenového záření, L je průměrná velikost krystalitů a K je Scherrerova konstanta.

Scherrerova konstanta K závisí na více faktorech, z nichž je nejdůležitější tvar krystalitů. Hodnota K se pohybuje mezi 0,62 až 2,08 a nejčastěji je blízká 1. Například pro dokonale kulaté krystality dosahuje 0,89.

Ze Scherrerovy rovnice plyne, že velikost krystalitů roste s klesajícím rozšířením píku. Mezi základní faktory, které mají vliv na profil píku, jsou kromě velikosti krystalitu také přístrojové rozšíření a napětí (tzv. strain), v krystalové struktuře. Strain může ovlivnit i pozici píku. Na profil píku má vliv neuniformní strain, který vzrůstá se zmenšující se velikostí krystalitů. Za extrémní případ rozšíření difrakční linie vlivem tohoto napětí lze považovat tzv. amorfni hrb, který reflektuje přítomnost amorfni fáze ve vzorku.

Přístrojové rozšíření je nezávislé na vzorku a je vhodné ho změřit pomocí standardu. Tímto standardem je nejlépe hexaborid lanthanu LaB_6 , který má teoreticky nekonečnou velikost krystalů, při difrakční analýze tedy měříme pouze přístrojové rozšíření. Výsledné pološířky píků získáme odečtením přístrojového rozšíření podle vzorce:

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad [7]$$

kde β je rozšíření píku po korekci, B je změřené rozšíření píku zkoumané látky a b je změřené rozšíření píku standardu. Dosazením pološířky píku po korekci do Scherrerovy rovnice dostaneme výslednou velikost krystalitů.

Při analýze jednotlivých píku dostáváme většinou lepší výsledky difrakčních linií mezi 30° až 50° 2θ . U hodnot 2θ nižších než 30° asymetrie píku výrazněji ovlivňuje jeho analýzu. [20] [39] [40]

5.2.9 Vysokoteplotní rentgenová difrakční analýza (HT-XRD)

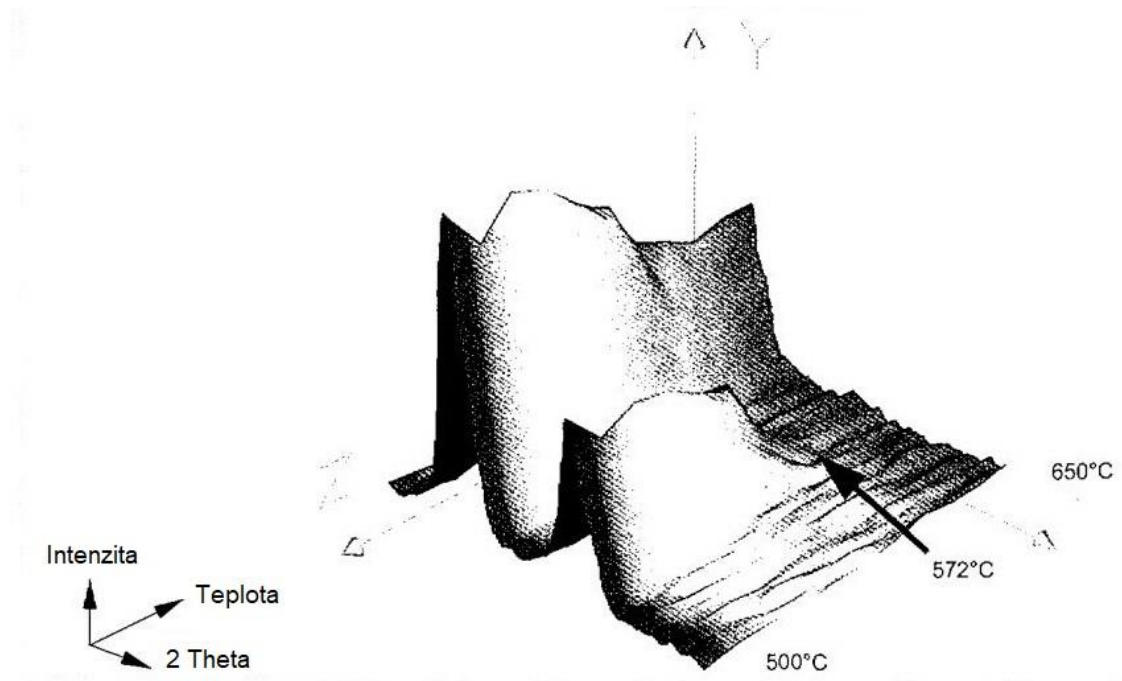
Kombinací rentgenové difrakční analýzy s vysokoteplotním experimentem in-situ vzniká velmi významná dynamická metoda pro charakteristiku strukturních parametrů zkoumaných látek. Zkratka pochází z anglického high temperature X-ray diffraction neboli HT-XRD. Struktura vzorku je ozařována rentgenovým paprskem při teplotě od 25 až do 2000°C . [41] [42]

Tato metoda se používá pro studium dynamických procesů, jako je fázový přechod či teplotní roztažnost. Dále umožňuje sledovat kinetiku reakcí, případný vznik metastabilních meziproductů. Dovoluje nám sledovat v průběhu ohřevu či chlazení proces rekrystalizace, velikost krystalitů, strain. V systémech vyžadujících dynamickou atmosféru je HT-XRD nejvíce vhodná metoda, jelikož během jednoho termického cyklu lze získat více informací než velkým množstvím statických analýz. V systémech vyžadujících pouze okolní atmosféru je tato metoda stále nejvíce vhodná k vytvoření fázového diagramu.

Nezbytnou součástí měřicího zařízení je vysokoteplotní komora, jejíž maximální dosažitelná teplota je limitována především materiálem nosiče vzorku. Podmínkou pro vytvoření vyhovujícího prostředí je teplotní stejnorodost v komoře. Komora umožňuje provádět měření v oxidační či redukční atmosféře, či ve vysokém vakuu. Při použití plynné atmosféry může dojít z výraznému poklesu intenzity difraktovaného záření

z důvodu absorpce rentgenova záření molekulami plynu (například u argonu až o 95 %). Pro ověření správného tepelného toku je nutné provádět kalibraci. K tomuto účelu jsou používané měření s látkami:

- s charakteristickou lineární teplotní roztažností (platina),
- s látkami, kdy v závislosti na teplotě vznikají polymorfní modifikace (BaCO_3 , přechod β -křemene na α -křemen při teplotě $573\text{ }^\circ\text{C}$)
- s látkami s definovanou teplotou tání ($\text{Au} - 1064\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{NaCl} - 804\text{ }^\circ\text{C}$). [42] [43]



Obr. č. 19: Zobrazení polymorfní přeměny β -SiO₂ na α -SiO₂ pomocí HT-XRD [42]

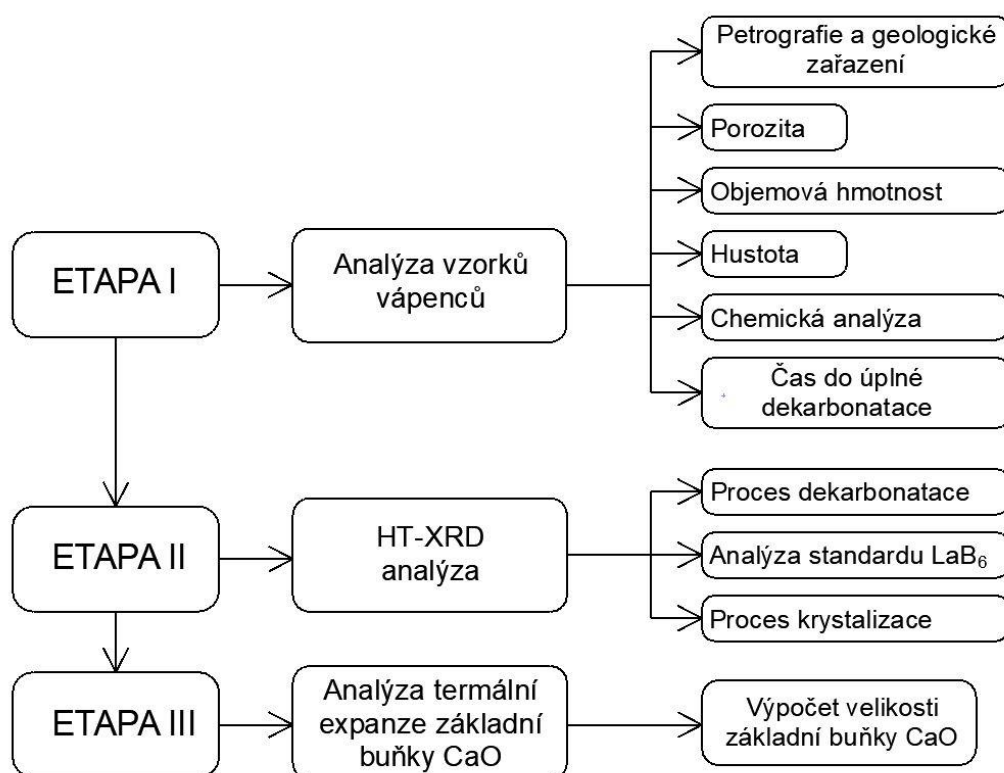
II EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

6 Cíl práce

Tato práce je součástí grantového projektu GA15-08755S. Jejím cílem je výzkum a popis dekarbonatačního procesu vápence při výpalu vápna. Na základě dostupných dat získaných v rámci grantového projektu budou vybrány vzorky pro další zkoumání. Tyto vzorky budou podrobeny HT-XRD analýze. Ze získaných dat se vyhodnotí proces dekarbonatace, zejména z pohledu mikrostruktury vznikajícího CaO.

7 Postup práce a metodika

Práce byla rozdělena do tří etap. V první etapě byl popsán soubor vzorků vápenců, ze kterých se následně vybrali tři pro další analýzu. V druhé etapě byla na těchto vzorcích provedena rentgenová difrakční analýza s vysokoteplotní komorou. Ze získaných dat byla vypočtena velikost krystalitů Scherrerovou metodou. Ve třetí etapě se tyto data dále využily pro výpočet velikosti elementární buňky.



Obr. č. 20: Diagram metodiky práce

7.1 ETAPA I

Pro řešení grantového projektu byla geologickým týmem odebrána série vápenců z ložisek po celém světě. Tím vznikla unikátní sada vzorků různého stáří, geneze, geologického a petrografického zařazení ale i chemického složení a fyzikálních vlastností. Na Ústavu geologických věd Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity byly vzorky podrobeny petrografické analýze panem Mgr. Daliborem Všianským, Ph.D.

Další práce probíhaly ve výzkumném centru Admas Fakulty stavební Vysokého učení technického. Vzorky byly rozděleny na tři části. První část vzorku byla ponechána ve formě kompaktního bloku, zbylé dvě části se zdrobňovali pomocí čelistového drtiče na frakci 0 – 5 mm a 5 – 15 mm. Takto byly vzorky uskladněny v polypropylenových nádobách pro další analýzy.

Pórovitost vápenců byla měřena vysokotlakým rtuťovým porozimetrem. Metoda je založena na zvyšování tlaku nesmáčivé intruzní kapaliny a postupném zaplňování pórů od největších po nejmenší. Na základě změny tlaku a objemu rtuti lze stanovit množství a velikost pórů. Metoda je limitována pro velikost pórů od 1 mm do 3 nm.

Pro zjištění objemové hmotnosti se provedlo na vzorcích hydrostatické vážení, kdy se vzorky nasýtily na sníženého tlaku v komoře. Po vyjmutí z komory byly vzorky váženy zavěšené na aparatuře hydrostatických vah v isopropylalkoholu, následně se zvážily zbaveny přebytečné kapaliny na vzduchu, a nakonec po vysušení v sušárně na 105 °C po dobu 24 hodin.

Hustota byla stanovena na heliovém pyknometru AccuPyc II 1340. Do komory o známém objemu je vložen vysušený vzorek. Hélium o určitém tlaku je vpuštěno do referenční komory a vzápětí do měřicí komory, kde se souběžně měří jeho tlak. Ze vzájemného poměru tlaků a objemů přístroj vypočítá hustotu matrice materiálu.

Chemické složení vápenců bylo určeno práškovou rentgenovou difrakční analýzou. Z celého souboru vápenců byla zjištěna nejnižší čistota 97 %, všechny vzorky jsou teda vysokoprocenní. Ve vzorcích byli obsaženy křemen, kalcit, muskovit, albit a jílové minerály kaolinit, illit a montmorillonit. Rovněž bylo stanoveno chemické složení nerozpustných zbytků, které se získaly pomocí zředěné 10% kyseliny octové. Vzorky se nechaly rozpouštět tři měsíce při teplotě 21 °C.

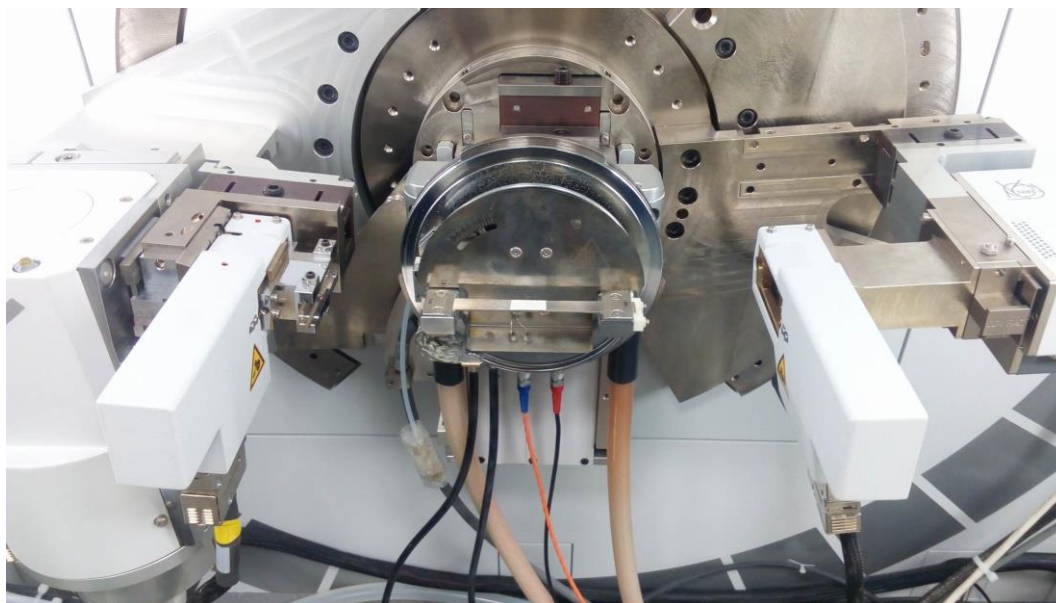
Termogravimetrickou analýzou TG byl změřen čas do úplné dekarbonatace vápenců. Tato metoda je založena na měření změny hmotnosti vzorku v průběhu teplotního namáhání. Analýza se prováděla na přístroji Setaram Setsys EVO 1700 ve vzduchové atmosféře s frakcí vzorku 40 – 60 μm. Vzorky byly zahřívány s gradientem 10 °C/min do izotermické výdrže 730 °C do úplného rozložení CaCO₃. Konec dekarbonatace se projevil ustálením hmotnosti jednotlivých vzorků. Na základě tohoto výsledku byly vybrány tři vzorky pro vysokoteplotní XRD analýzu.

7.2 ETAPA II

Pro vysokoteplotní XRD analýzu se doporučuje vzorky vápence upravit na granulometrii pod 25 μm . K tomuto účelu jsme tedy využili vzorky, které byly připraveny pro předchozí analýzy. Tyto vyžadovaly, aby 85 % vzorku tvořily částice menší než 32 μm .

Nejprve byla odebrána část vzorku frakce 0 – 5 mm, která byla prosítována přes normová síta velikosti 2 mm. Získaná frakce 0 – 2 mm byla dva krát navážena po 35 g. Připravené vzorky se mlely ve vibračním diskovém mlýně RS 200 v mlecí kapsli o objemu 100 ml. Mletí probíhalo v krátkodobém impulzním režimu při nízkých otáčkách 700 rpm po dobu 30 sekund. Počet opakování se u každého vzorku lišil. Po každém cyklu byla mlecí sada očištěna, vzorek byl kvantitativně převeden do misky. Čištěním mlecích těles docházelo k provzdušnění vzorku a k zabránění aglomerace částic. Poté se mlecí sada opět naplnila vzorkem a byl spuštěn další mlecí cyklus. Kontrola velikosti částic byla v průběhu mletí prováděna hmatovou zkouškou a nakonec ověřena pomocí laserového granulometru Malvern Mastersizer 2000. Vzorky byly uloženy do zipových sáčků, aby se zamezilo kontaminaci nečistotami a pronikání vzdušné vlhkosti.

Před zahájením vysokoteplotní XRD analýzy se vzorek rozetřel s izopropylalkoholem v achátové misce. Rozetřením se rozduřily částice, které mohly v průběhu skladování částečně aglomerovat. Vzniklá suspenze se nanasla na platinový pásek upevněný v přístroji. Tento pásek je z důvodu snazší údržby ještě pokrytý velmi tenkou vrstvou platinové fólie. Suspenze se vlivem působení povrchového napětí rovnoměrně rozložila do tenké vrstvy po ploše pásku. Po odpaření isopropylalkoholu byla osazena vysokoteplotní komora.

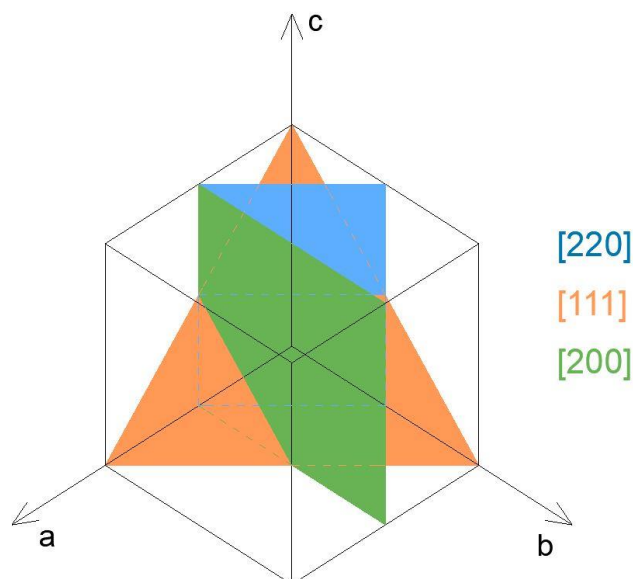


Obr. č. 21: Vzorek na platinovém pásku v difraktometru

Po spuštění měření se nejdříve komora vytemperovala na 25 °C a při této teplotě proběhlo vstupní měření. Měření probíhalo v teplotním rozsahu 566 °C – 1233 °C, v krocích po 33 °C. Parametry měření byly: měděná anoda (Empyrean Cu LFF HR (9430 033 7310x) DK391615), přiložené napětí 45 kV a proud 40 mA, měřilo se programovatelnou clonou, kde ozařovaná plocha byla 10 x 10 mm. Krok byl stanoven na 0,0263 °2 θ , trvání jednoho kroku 96,39 s, počet kroků 228. Během měření byla udržována konstantní teplota. Po ukončení měření se teplota zvýšila o 33 33 °C a opět byly změřeny dané úhlové oblasti, tento postup se opakoval až do nejvyšší teploty 1233 °C.

Pro studium procesu dekarbonatace byly zvoleny tři krystalografické roviny, které jednoznačně reflektují změny v mikrostruktuře, v difrakčním záznamu se projevují izolovanými a výraznými difrakčními liniemi (dále píky). Tyto roviny odpovídají Millerovým indexům (h k l) (2 2 0), (1 1 1) a (2 0 0). Model rovin je zobrazen na obrázku č. 22. V difraktogramu se vybrané roviny projevují píky, měření probíhalo v úhlových oblastech 2 θ :

28,0126° - 34,0000° na rovině (2 2 0)	1. oblast,
36,0000° - 40,4906° na rovině (1 1 1)	2. oblast,
52,0000° - 54,9937° na rovině (2 0 0)	3. oblast.



Obr. č. 22: Zvolené roviny podle Millerových indexů

Vyhodnocení difrakčních linií se uskutečnilo pomocí programu HIGHSCORE PLUS. Pro identifikaci minerálu kalcitu byla použita karta pdf 00-005-0586 a pro identifikaci CaO byla použita karta pdf 00-037-1497.

Pro výpočet velikosti krystalitů byla použita Scherrerova rovnice

$$B(2\theta) = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos\theta} \quad [6]$$

kde B ... šířka píku v polovině výšky - FWHM,
 θ ... Braggův úhel,
 λ ... vlnová délka rentgenového záření,
 L ... průměrná velikost krystalitů,
 K ... Scherrerova konstanta.

Pro krychlový tvar krystalitů byla zvolena hodnota Scherrerovy konstanty K 0,89, a vlnová délka $\lambda = 0,15406$ nm pro Cu anodu. Ze Scherrerovy rovnice plyne, že velikost krystalitů je nepřímo úměrná hodnotě FWHM. Tato hodnota se určila v programu HIGHSCORE PLUS, kde byly v každém difrakčním záznamu izolované difrakční linie proloženy křivkou. Tato křivka byla dva krát nafitována dva krát defaultním nastavením, nejdříve bez uvažování asymetrie, pak s uvažováním asymetrie zahrnující šířku a tvar píku. Následně u každého píku proběhla redukce dat o hodnotu odpovídající záření $K_{\alpha 2}$. Takto získané hodnoty FWHM se zaznamenali, ovšem pro získání přesných dat bylo nutné stanovit přístrojové rozšíření.

Přístrojové rozšíření bylo měřeno pomocí standardu LaB_6 (hexaborid lanthanu) se stejnými parametry měření. Vyhodnocení jednotlivých píků v difraktogramu pomocí programu HIGHSCORE PLUS probíhalo totožným postupem jako u pozorovaných vzorků. Získané hodnoty FWHM pro dané úhly 2θ se vynesly do grafu a proložily polynomickou spojnici trendu 3° . Z rovnice trendové spojnice se pak pro zvolené krystalové roviny vypočetly příslušné hodnoty přístrojového rozšíření.

Upravené hodnoty FWHM pro měřené vzorky se získaly pomocí Warrenovy korekce:

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad [7]$$

kde β ... rozšíření píku po korekci,
 B ... změřené rozšíření píku zkoumané látky,
 b ... přístrojové rozšíření.

Po opětovném dosazení do Scherrerovy rovnice získáváme výsledné hodnoty velikosti krystalitů.

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\cos\theta} \cdot \frac{1}{\beta} = \frac{K \cdot \lambda}{\cos\theta} \cdot \frac{1}{\sqrt{B^2 - b^2}} \quad [8]$$

7.3 ETAPA III

V této etapě byl z dat naměřených v druhé etapě vypočten mřížkový parametr pro každou oblast měřených difrakčních linií podle rovnice pro kubickou soustavu:

$$d^2 = \frac{1}{(h^2 + k^2 + l^2) \cdot a^2} \quad [9]$$

kde d ... mezivětrinná vzdálenost,
 h, k, l ... Millerovy indexy,
 a ... mřížkový parametr elementární buňky.

Objem základní buňky byl pak vypočten opět pro každou rovinu jednotlivě. Výsledný objem základní buňky je aritmetickým průměrem těchto tří hodnot při dané teplotě.

8 Použité suroviny a přístroje

Pro výzkum vlivu původní suroviny na výsledné vlastnosti vápna a vápenného hydrátu v rámci grantového projektu GA15-08755S byla vybrána pestrá škála vzorků. V celé sadě je jejich jediným společným znakem vysoká čistota (nad 97 %), která minimalizuje vliv nečistot na výsledky analýz. Vápence se navzájem liší v genezi, petrografickém a geologickém zařazení, složení příměsí a nerozpustných zbytků, v tvrdosti a porositě. Většina z těchto vápenců je v současnosti praxi používána k produkci vápna, známe tedy jejich chování při zpracování a výstupní charakteristiky. Zahrnuty jsou vzorky, které se chovají podle předpokladu, i takové, které vykazují určité anomálie.

Pro tuto práci byly na základě výsledků TG analýzy vybrány dva měkké vápence, vzorek A a vzorek B. Oba vzorky patří do skupiny měkkých a pórovitých. Pro srovnání byl tedy přidán vzorek C, který je naopak tvrdý a rekrystalizovaný. Všechny tyto vápence jsou v současnosti používány k výrobě vápna. Vzorek A je nejmladší z celé sady, má nejvyšší pórovitost. Produkuje vápna vhodná pro výrobu vápenného hydrátu. Vzorek B se v praxi používá zejména pro metalurgický průmysl. Vápno je dobře palitelné, nemá sklon k přepalu a je vysoce reaktivní. Vzorek C je velmi tvrdý rekrystalizovaný vápenec. Po prvotních problémech při výpalu v rotačních pecích se proces přesunul do pecí MAERZ, kde dává dobře reaktivní vápno.

Tab. č. 7: Charakteristiky použitých vápenců

Vzorek	Kategorie	Geologické zařazení			lokalita
		éra	perioda	epocha	
A	měkký, pórovitý	mezozoikum (druhohory)	křída	svrchní křída	Francie
B	měkký, pórovitý	mezozoikum (druhohory)	jura	svrchní jura	Francie
C	tvrdý, rekrytalizovaný	neoproterozoikum	kryogén		Brazílie

Předúprava vzorků byla prováděna na čelistovém drtiči. Úprava granulometrie pak probíhala na vibračním mlýně RS 200 od firmy Retsch. Mlecí sada sestává z kapsle, válce a mezikruží. Výhodou je možnost použití kapslí o různém objemu. Po naplnění je kapsle upevněna v mlýně. Princip mletí spočívá v horizontálních vibracích, kdy mlecí tělesa vyvolávající odstředivou sílu zdrobňují materiál. Tento mlýn disponuje nastavitelnými otáčkami (700 – 1500 rpm) a dobou mletí (00:01 – 99:59 min), díky čemuž je vhodný pro tvrdý i měkký materiál. Pro mletí vzorků tohoto experimentu byla zvolena mlecí kapsle o objemu 100 ml s mlecími tělesy z nerezové oceli.

Výsledná velikost částic byla ověřována laserovým granulometrem Malvern Mastersize 2000. V tomto zařízení jsou částice prozařovány laserovým paprskem, který se v kyvetě se vzorkem rozptyluje. Měření může probíhat ve vodním prostředí, nebo suchou disperzí. Velikost částic je nepřímo úměrná úhlu ohybu paprsku. U tohoto přístroje se velikost částic může pohybovat v rozmezí od 1 μm do 2000 μm .

Analýza dekarbonatace byla prováděna na rentgenovém difraktometru Empyrean od firmy PANalytical s Cu anodou ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 0,15406 \text{ nm}$), ve vysokoteplotní komůrce Anton Paar HTK 16. Tato vysokoteplotní komůrka umožňuje měření v různých atmosférách (vakuum, vzduch, inertní plyn) při teplotách od 25 °C do 2300 °C. Difraktometr disponuje maximálním použitelným úhlem 2θ od -111° do 168° , za použití Bragg-Brentano parafokusační $\theta - \theta$ reflexní geometrie. Pro vyhodnocení difrakčních záznamů byl použitý program HIGHSCORE PLUS.

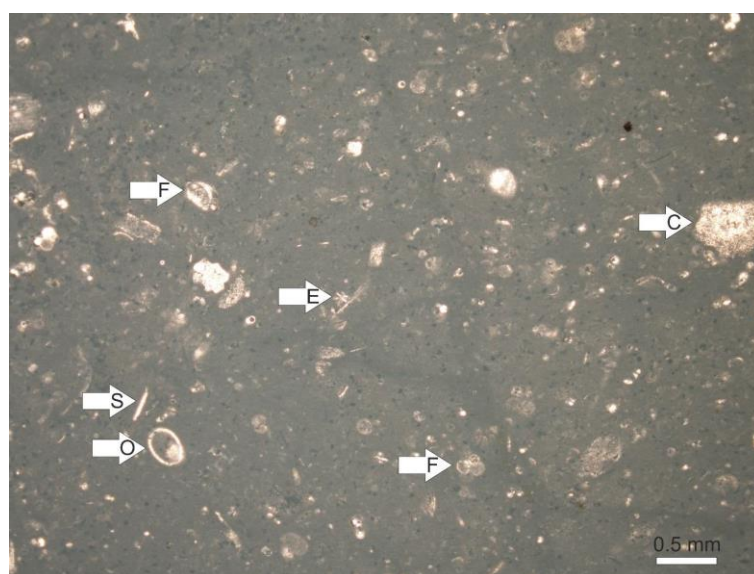
9 Vyhodnocení výsledků

9.1 Etapa I – analýza vzorků

V první etapě se nachází petrografické a geologické zařazení vzorků vápenců, jejich chemické složení, porozita, hustota a objemová hmotnost, dále čas do úplné dekarbonatace a úbytek hmotnosti při termogravimetrické analýze, případně složení nerozpustného zbytku.

Vzorek A

Zařazení v Dunhamově klasifikaci je bioklastický wackestone. Matrice je tvořena homogenním mikritem. Bioklasty jsou zastoupeny převážně jehlicemi houbců (S). Hojně jsou také planktoničtí mnohacomůrkoví dírkovci (F). Ostnokožci a lasturnatky (O) jsou méně běžné. Schránky ostnokožců patří lilijícím (C) a pravděpodobně ježovkám (E). Lasturnatky (O) jsou zastoupeny oběma druhy s členitou i nečlenitou tenkou schránkou s hladkým povrchem. Velikost pozorovaných fosilií se pohybují mezi 1 mm (ostnokožci) a 0,1 mm (houbovci). Ve vnitřní struktuře jsou bioklasty dispergované, náhodně rozptýlené a netříděné. Všechny pozorované bioklasty jsou rekrystalizované. Místem sedimentace je hlubokomořské hemipelagické dno.



Obr. č. 23: Mikroskopický snímek vzorku A [49]

Kategorie	měkký, porézni
Porozita	42,12 %
Objemová hmotnost	1 293 kg·m ⁻³
Hustota	2 756 kg·m ⁻³
TG analýza – počátek dekarbonatace	30,0 min
Čas do úplné dekarbonatace	93,7 min
Úbytek hmotnosti při zkoušce TG	43,88 %

Tab. č. 8: Chemické složení vzorku A v hm. %

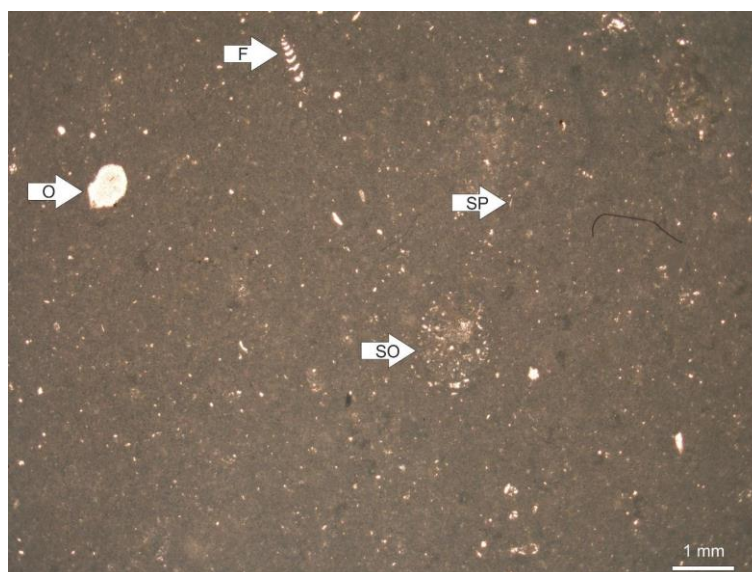
CaO	CaCO ₃	MgO	MgCO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	S	SO ₃	ostatní
55,03	98,22	0,37	0,77	0,32	0,08	0,04	0,0173	0,017	0,042	0,49

Tab. č. 9: Nerozpustný zbytek vzorku A v hm. %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	C	CaO	ostatní
41,18	12,46	2,83	34,5ppm	0,47	1,72	3,33	0,34	6,85	4,27	12,53	13,68

Vzorek B

Zařazení v Dunhamově klasifikaci je kalový vápenec – lime mudstone. Matrici tvoří homogenní mikrit. Tento vápenec není velmi fosiliferní. V matrici sledujeme rozptýlené pozůstatky houboců (SO) a jejich spikulí (SP), dírkonošce (F) a zřejmě lasturnatky (O). K diagenézi došlo rozpuštěním bioklastů a následným zaplněním dutin zrnitým kalcitem. Vnitřní struktura je relativně homogenní s náhodně rozptýlenými bioklasty. V některých částech byla pozorována částečná bioturbace (přeskupování sedimentu živými organismy). K uložení došlo v hlubokomořském hemipelagickém dně.



Obr. č. 24: Mikroskopický snímek vzorku B [49]

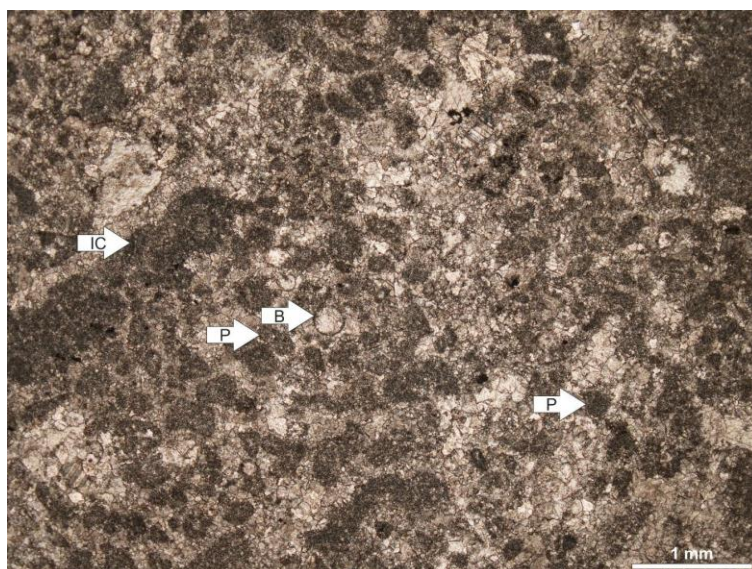
Kategorie	měkký, porézni
Porozita	27,94 %
Objemová hmotnost	1 578 kg·m ⁻³
Hustota	2 726 kg·m ⁻³
TG analýza – počátek dekarbonatace	30,2 min
Čas do úplné dekarbonatace	95,3 min
Úbytek hmotnosti při zkoušce TG	44,18 %

Tab. č. 10: Chemické složení vzorku B v hm. %

CaO	CaCO ₃	MgO	MgCO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	S	SO ₃	ostatní
55,30	98,70	0,41	0,86	0,04	0,02	0,04	0,0020	0,030	0,075	0,23

Vzorek C

V Dunhamově klasifikaci je zařazen jako peloidní cementstone. Matrici tvoří mikrosparit. Vápenec je rekrystalizován a určení zbylých alochem je obtížné. Nejvíce hojné jsou malé peloidy(P) a mikritické až mikrosparitické klasty (IC) různé velikosti. Tvar klastických částic je subovální až subangulární. Nedefinované kulovité bioklasty (B) je vyskytují sporadicky. Vnitřní struktura je neomorfni (tvořena rekrystalizovaným sparitem). Místem sedimentace je pravděpodobně mělké mořské dno.



Obr. č. 25: Mikroskopický snímek vzorku C [49]

Kategorie	tvrdý, rekrystalizovaný
Porozita	0,72 %
Objemová hmotnost	2 683 kg·m ⁻³
Hustota	2 695 kg·m ⁻³
TG analýza – počátek dekarbonatace	30,7 min
Čas do úplné dekarbonatace	132,6 min
Úbytek hmotnosti při zkoušce TG	43,78 %

Tab. č. 11: Chemické složení vzorku C v hm. %

CaO	CaCO ₃	MgO	MgCO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	S	SO ₃	ostatní
55,17	98,47	0,20	0,42	0,26	0,03	0,02	0,0018	0,010	0,025	0,76

Tab. č. 12: Nerozpustný zbytek vzorku C v hm. %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	C	CaO	ostatní
37,52	4,2	0,80	0	0,32	2,16	1,58	0,09	9,99	13,49	23,72	6,13

9.2 Etapa II – HT-XRD analýza

Druhá etapa se nejdříve zabývá vyhodnocením procesu dekarbonatace vápence, následuje stanovení přístrojového rozšíření a proces krystalizace CaO z pohledu krystalinity.

Proces dekarbonatace

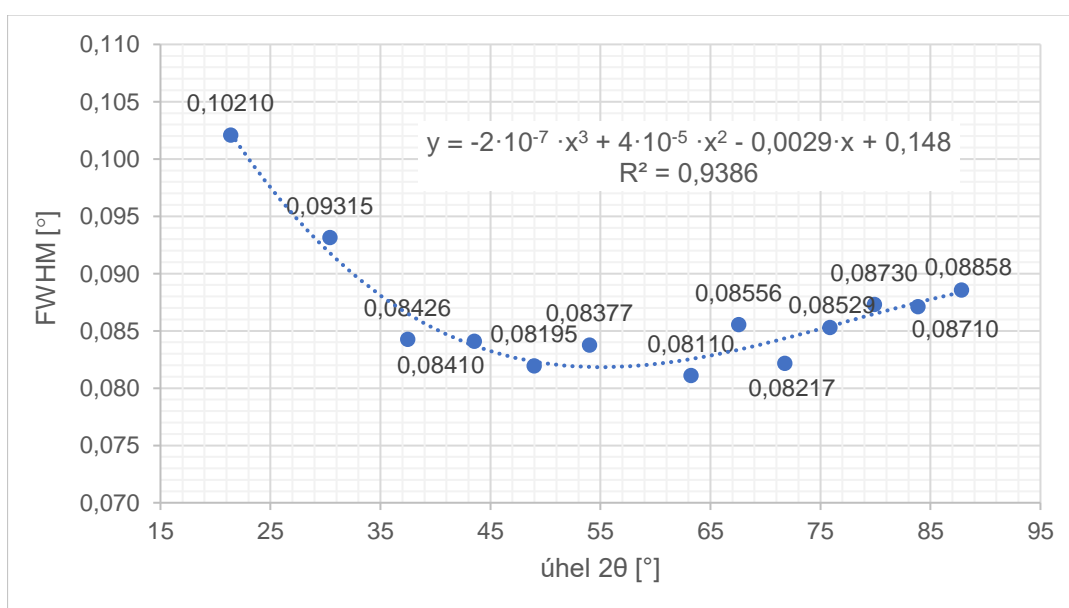
Ze získaných difraktogramů vybraných krystalových rovin lze pozorovat začátek a konec procesu dekarbonatace CaCO₃. Vznik difrakční linie CaO v záznamu značí začátek procesu dekarbonatace. V okamžiku, kdy došlo k vymizení difrakční linie CaCO₃, nastává konec procesu dekarbonatace. Oba tyto píky bylo možno pozorovat v rovině 111 a také 220. V rovině 200 se difrakční linie CaCO₃ nevyskytovala. Souborné difraktogramy všech linií pro každou oblast lze nalézt v Příloze č. 1 této práce. Sledované teploty jsou uvedeny v následující tabulce.

Tab. č. 13: Teploty vymizení linie CaCO₃ a vzniku linie CaO

Teplota [°C]	A	B	C
Vymizení linie CaCO ₃	666 – 700	666 – 700	700 - 733
Vznik linie CaO	600 – 633	600 – 633	633 - 666

Analýza standardu LaB₆

Pro stanovení přístrojového rozšíření rentgenového difraktometru byl použit standard LaB₆ (hexaborid lathanu). Tato látka je považována za plně krystalický materiál a její analýzou získáváme pouze hodnoty přístrojového rozšíření. Hodnoty FWHM při úhlu 2θ byly odečteny v programu HIGHSCORE PLUS. Tuto závislost zobrazuje Graf č. 1.



Graf č. 1: Graf hodnot FWHM standardu LaB₆

Z rovnice trendové spojnice bylo vypočteno přístrojové rozšíření ve zvolených difrakčních rovinách (viz. Tab. č. 14).

Tab. č. 14: Hodnoty FWHM standardu LaB₆ pro zvolené krystalové roviny

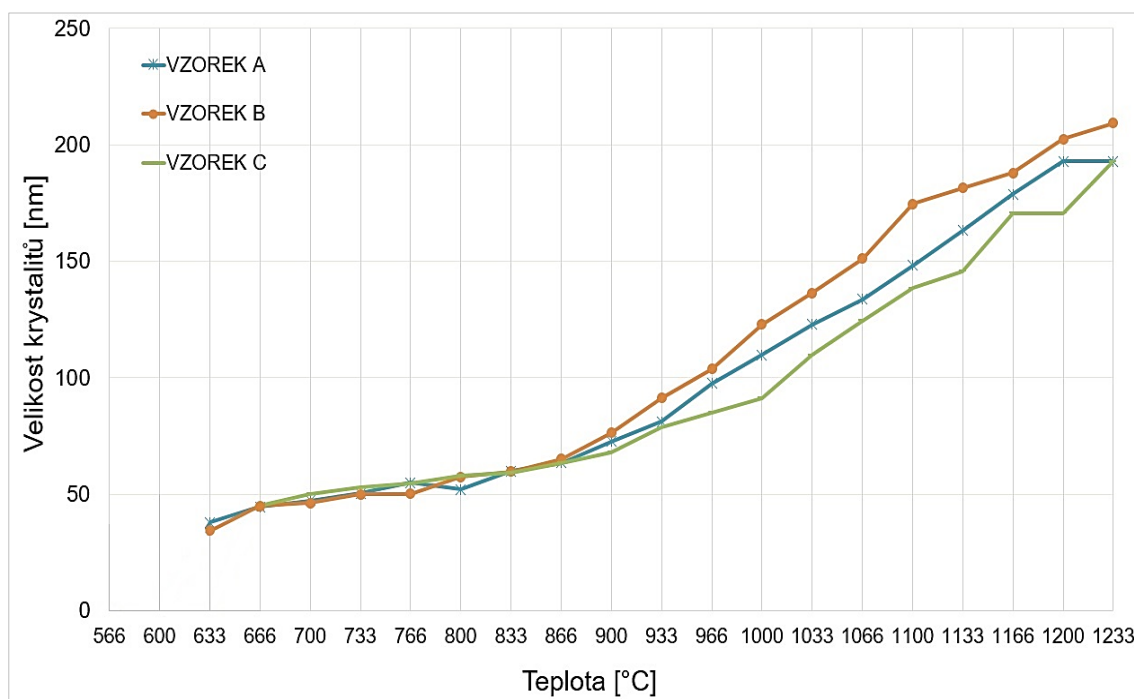
Píky 2θ [°]	Rovina (h k l)	FWHM [°]	FWHM [rad]
32,23	220	0,089388	0,001560115
37,40	111	0,085028	0,001484019
53,91	200	0,076577	0,001336521

Proces krystalizace

Na získaných difraktogramech obsažených v Příloze č. 1 lze vidět, že s rostoucí teplotou se tvar píku zvyšuje a zužuje. Hodnoty FWHM difrakčních linií CaO se získaly pomocí programu HIGHSCORE PLUS. Následně byla provedena Warrenova korekce na přístrojové rozšíření podle rovnice [7] (viz Postup práce a metodika – Etapa II). Z takto upravených hodnot rozšíření difrakčních linií se pomocí Scherrerovy metody vypočetla velikost krystalitů podle rovnice [8].

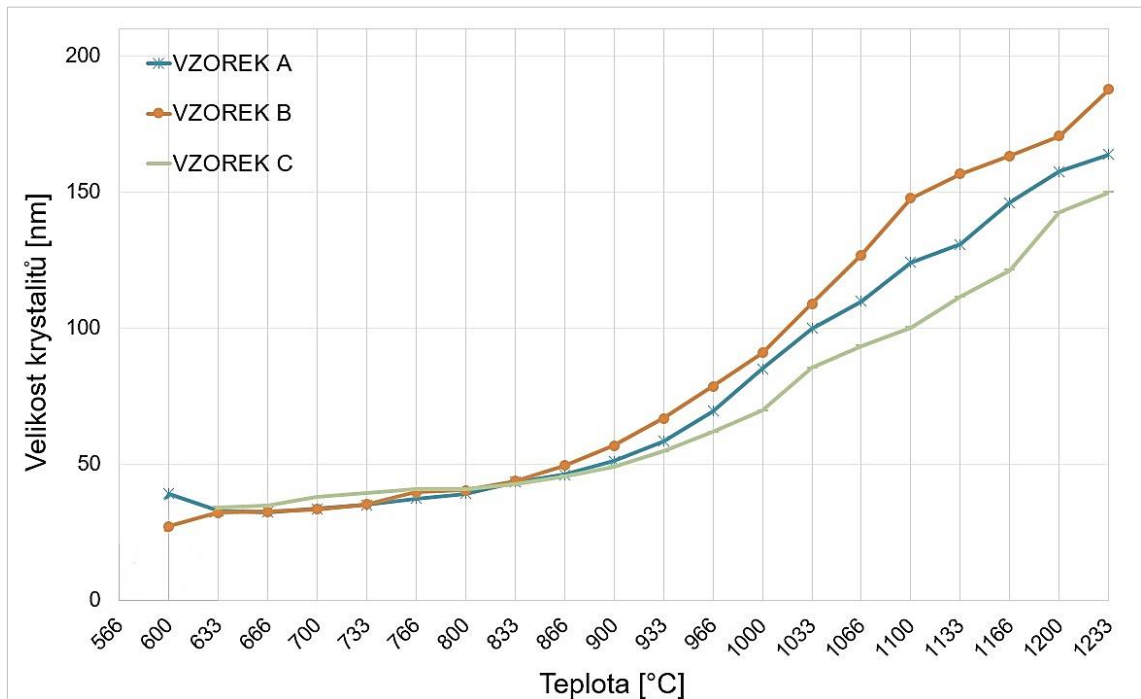
Následující grafy zobrazují vývoj velikosti krystalitů s rostoucí teplotou. Přehled všech naměřených a upravených hodnot spolu s výslednou velikostí krystalitů pro jednotlivé krystalové roviny je uvedený v Příloze č. 2 této práce.

Rovina 220



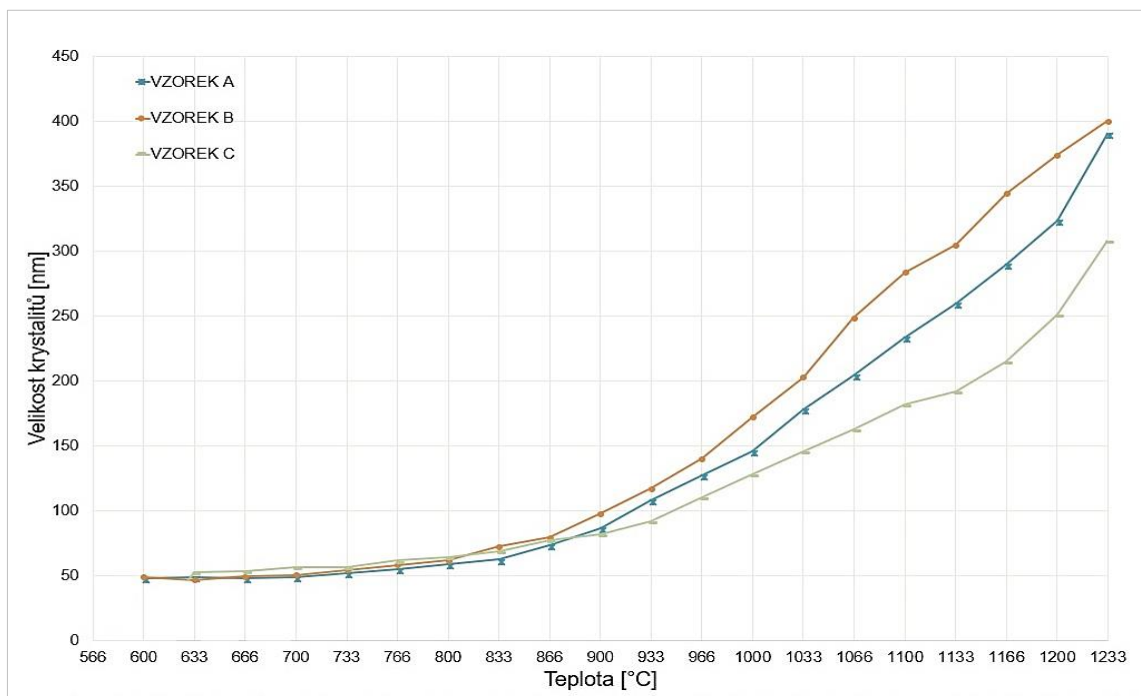
Graf č. 2: Vývoj velikosti krystalitů v rovině 220

Rovina 111



Graf č. 3: Vývoj velikosti krystalitů v rovině 111

Rovina 200



Graf č. 4: Vývoj velikosti krystalitů v rovině 200

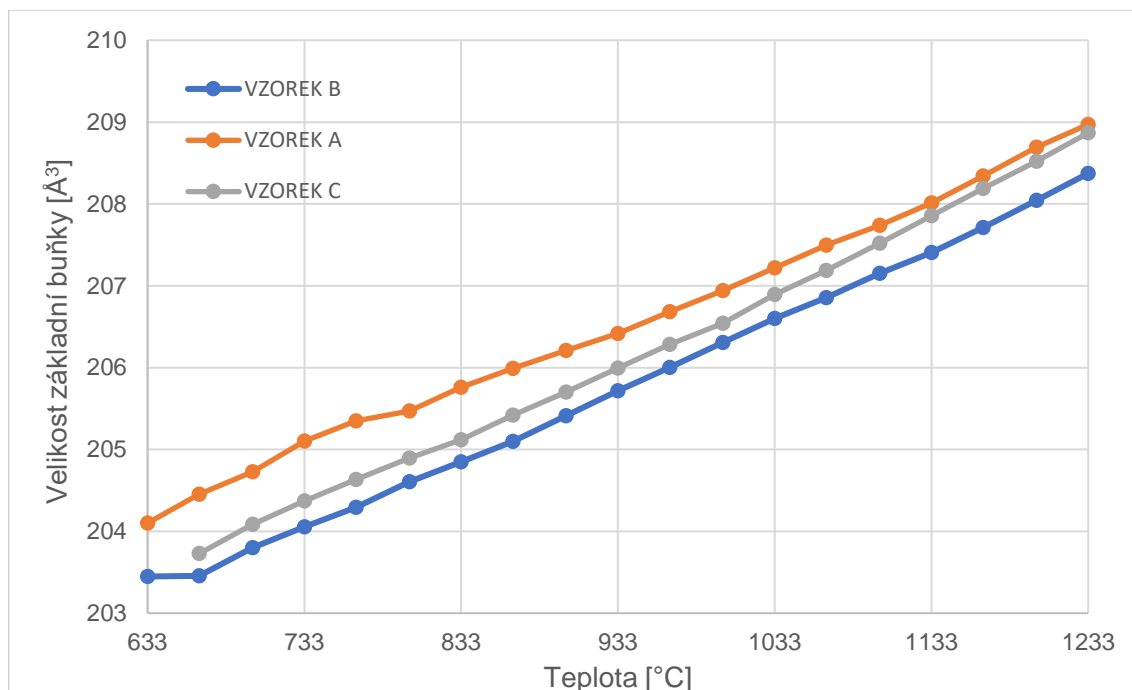
9.3 Etapa III – analýza termální expanze základní buňky CaO

V této etapě byl z vyhodnocených dat difrakčních linií vypočten mřížkový parametr základní buňky pro každou oblast podle rovnice pro kubickou soustavu [9]. Objem základní buňky byl pak vypočten opět pro každou rovinu jednotlivě. Výsledný objem je aritmetickým průměrem těchto tří hodnot (viz Tab. č. 15).

Tab. č. 15: Velikost základní buňky

	Velikot základní buňky [Å ³]		
	VZOREK A	VZOREK B	VZOREK C
566 °C	-	-	-
600 °C	-	-	-
633 °C	204,101	203,448	-
666 °C	204,453	203,456	203,728
700 °C	204,728	203,802	204,087
733 °C	205,101	204,056	204,369
766 °C	205,349	204,292	204,633
800 °C	205,470	204,607	204,896
833 °C	205,759	204,850	205,117
866 °C	205,989	205,098	205,418
900 °C	206,211	205,413	205,701
933 °C	206,419	205,715	205,995
966 °C	206,682	206,001	206,285
1000 °C	206,943	206,308	206,542
1033 °C	207,218	206,601	206,892
1066 °C	207,496	206,854	207,187
1100 °C	207,740	207,152	207,520
1133 °C	208,011	207,406	207,854
1166 °C	208,340	207,713	208,188
1200 °C	208,694	208,044	208,519
1233 °C	208,972	208,373	208,868

Změnu velikosti základní buňky s teplotou lze pozorovat na následujícím grafu. Pro přehlednost byly zvoleny jednotky Å, kdy $1 \text{ Å} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.



Graf č. 5: Změna velikosti základní buňky s teplotou

10 Diskuze výsledků

V rámci grantového projektu, na kterou navazuje tato bakalářská práce, byla odebrána sada vápenců z lokalit z celého světa. Pojítkem všech vzorků je vysoká čistota (obsah CaCO_3 nad 97 %), která zajišťuje minimální vliv příměsí na výsledky prováděných analýz. V dalších aspektech se vzorky liší typem, stářím, genezí a diagenézí, fyzikálními vlastnostmi, chemickým složením ale také chováním při výpalu a vlastnostmi vápna z nich vypáleného. Z této sady vzorků byli pro bakalářskou práci vybrány 2 měkké, pórovité vápence (vzorek A a vzorek B) a jeden zástupce tvrdých, rekrystalizovaných vápenců (vzorek C). Dalším kritériem výběru byly výsledky termogravimetrické analýzy (TG), které ukázaly rozdílnou dobu do úplné dekarbonatace vápenců.

První etapa byla věnována podrobnému popisu těchto vzorků z pohledu fyzikálních vlastností, chemického složení, byl proveden petrografický a geologický popis. Porozita byla měřena vysokotlakým rtuťovým porozimetrem. Vzorek A vykazuje nejvyšší porozitu z celé sady vzorků – 42,12 %. Vzorek B, který stejně jako vzorek A patří mezi měkké, pórovité vápence, má porozitost 27,94 %. Tvrdý a rekrystalizovaný vzorek C má naopak velmi nízkou porozitu, 0,72 %. Hydrostatickým vážením byla stanovena objemová hmotnost vápenců, která se pohybuje od $1\,293\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ až do $2\,683\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Velmi podobné jsou si hodnoty hustoty, které byly stanoveny v heliového pyknometru, a to mezi $2\,695\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a $2\,756\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Na základě těchto hodnot lze říci, že stáří, geneze a diagenéze vápenců, určující jeho typ, ovlivňují porozitost, a tedy objemovou hmotnost vápenců, při zachování stejné hustoty.

Chemické složení bylo měřeno pomocí práškové difrakční analýzy, složení jednotlivých vzorků uvádějí tabulky č. 8, č. 10 a č. 11. Minimální obsah CaCO_3 je 98,22 %. Reziduální zbytky byly stanoveny stejnou metodou, ovšem pouze u vzorku A a vzorku C, tyto hodnoty uvádějí tabulky č. 9 a č. 12. Uvedené charakteristiky byly použity pro další etapu.

V druhé etapě byly vzorky podrobeny vysokoteplotní difrakční rentgenové analýze (HT-XRD) s cílem najít souvislosti mezi charakteristikami vápence a výsledkem experimentu. Nejdříve byla na vzorcích upravena granulometrie na 85 % částic pod $32 \mu\text{m}$. Pro měření se zvolily tři úhlové oblasti, které zobrazují osamoceně a dobře identifikovatelné difrakční linie vznikajícího oxidu vápenatého. Millerovými indexy (h k l) je lze popsat jako (2 2 0), (1 1 1) a (2 0 0). Měření probíhalo při teplotách od $566 \text{ }^\circ\text{C}$ do $1233 \text{ }^\circ\text{C}$, s teplotním rozdílem jednoho kroku $33,33 \text{ }^\circ\text{C}$. Získané záznamy difrakčních linií pro každou rovinu jsou uvedeny v Příloze č. 1 na konci této práce.

Z difraktogramů lze vidět, že každý vzorek se chová jinak. Měkké pórovité vápence (vzorek A a B) se rozkládají při nižších teplotách. Počátek dekarbonatace se pohybuje mezi $600 \text{ }^\circ\text{C}$ až $633 \text{ }^\circ\text{C}$ při vzorku A i B. Konec dekarbonatace pak nastává mezi $666 \text{ }^\circ\text{C}$ až $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Doba do úplné dekarbonatace stanovená zkouškou TG v první etapě byla $93,7 \text{ min}$ u vzorku A a $95,3 \text{ min}$ u vzorku B. Tvrdý rekrystalizovaný vápenec (vzorek C) se rozkládá při teplotách vyšších. Počátek dekarbonatace nastal v rozmezí teplot $633 \text{ }^\circ\text{C}$ až $666 \text{ }^\circ\text{C}$, konec pak mezi $700 \text{ }^\circ\text{C}$ až $733 \text{ }^\circ\text{C}$. Doba do úplné dekarbonatace stanovená zkouškou TG byla $132,6 \text{ min}$. Tyto výsledky se shodují s prací pana Hedina a odbornou literaturou následovně. Vyšší rychlost dekarbonatace, ke které zároveň dochází při nižších teplotách, je pravděpodobně způsobena pórovitou strukturou vápence. Ta zvyšuje reakční plochu i uvnitř zrna a umožňuje pronikání uvolněného CO_2 do atmosféry vysokoteplotní komory, resp. pece. U hutných vápenců dochází k rozkladu obtížněji, uvolňovaný CO_2 musí při rozkladné reakci vyvinout vyšší tlak. Nutno poznamenat, že k rozkladu vápence při analýze dochází při výrazně nižších teplotách, než je teplota disociační. Tedy teplota, při které se vyrovnají tlak uvolňovaného CO_2 a tlak okolní atmosféry pece, v literatuře uváděna hodnotou $898 \text{ }^\circ\text{C}$. To může být způsobeno velmi malým množstvím analyzovaného vzorku, který je upraven na jemnou granulometrii a nanesen v tenké vrstvě.

Dále byla studována mikrostruktura vznikajícího CaO , a to z pohledu velikosti krystalitů. Z vyhodnocených difraktogramů se pomocí hodnoty FWHM u jednotlivých difrakčních linií vypočetli Scherrerovou metodou velikosti krystalitů při dané teplotě. Rozšíření difrakční linie změřené při analýze bylo nutno upravit o hodnotu přístrojového rozšíření, které je nezávislé na vzorku. Byla provedena Warrenova korekce pomocí standartu LaB_6 . Takto upravené velikosti krystalitů se vynesli do grafu pro každou rovinu

(viz graf č. 2, č. 3 a č. 4). Na všech rovinách lze vidět, že do teploty přibližně 833 °C se vzorky chovají velmi podobně, nezávisle na vlastnostech vstupní suroviny. V této teplotní oblasti proběhl u všech vzorků proces dekarbonatace. V rovině (2 2 0) je to zhruba do velikosti 60 nm, v rovině (1 1 1) 43 nm, v rovině (2 0 0) tato hodnota činí přibližně 60 nm. Dále se začíná růst velikosti krystalitů lišit. Ve všech oblastech však zůstává konstantní následující. Nejrychleji rostou krystality vzorku B. Dá se říci, že vzorek A tvoří jakýsi referenční vzorek se středními hodnotami. Nejpomaleji rostou krystality vzorku C.

To může být způsobeno, podobně jako u procesu dekarbonatace, vnitřní strukturou vápence. Také ale mohou mít vliv příměsi ve vápenci. U vzorků A a B byl obsah Fe_2O_3 stanoven 0,04 %, u vzorku C je to přesně poloviční množství. Oxid železitý tedy může fungovat jako tavidlo. Literatura [5] uvádí podobnou zákonitost při výpalu vápenců s obsahem hydraulických oxidů, které je třeba vypalovat na nižší teploty, aby nevznikaly eutektické taveniny (viz kapitola 3). Při nejvyšších teplotách analýzy se velikost krystalitů přibližuje hranici měřitelnosti této metody.

Ve třetí etapě pak byla sledována termální expanze základní buňky CaO. Z hodnot mezirovinné vzdálenosti a Millerových indexů byl pro každou rovinu vypočten mřížkový parametr elementární buňky a následně její objem. Růst velikosti základní buňky s teplotou zobrazuje graf č. 5. Všechny vzorky vykazují lineární závislost, bez ohledu na charakteristiky vápence. Rozdíly velikostí mezi vzorky mohou být způsobeny lišící se hodnotou délkové teplotní roztažnosti. Tato lineární závislost také reflektuje, že měření bylo korektní, bez výrazných výchylek.

11 Závěr

Cílem bakalářské práce byl popis a výzkum dekarbonatačního procesu vápence. Práce byla zaměřena zejména na studium rychlosti a průběhu dekarbonatace různých typů vápenců a hledání souvislostí geneze vápence a jeho chování během výpalu. V teoretické části byla zpracována rešerše ve sledované problematice. V experimentální části byl tento proces studován pomocí vysokoteplotní XRD analýzy. Tato část byla rozdělena na tři etapy. V první etapě byly vybrané vzorky důkladně popsány, tyto charakteristiky se využily v dalších etapách. V druhé etapě byl studován proces dekarbonatace a růst velikosti krystalitů CaO. Bylo zjištěno, že rychlost dekarbonatace je ovlivněna vlastnostmi a typem vápence. U rychlosti růstu krystalitů byl zaznamenaný zajímavý průběh, kdy se všechny vzorky do určité teploty chovají velmi podobně. Avšak od teploty asi 833 °C, při které velikost krystalitů dosáhne 40 – 60 nm, se rychlost mění. Měkké, pórovité vzorky vykazují rychlejší růst krystalitů, zatímco u tvrdého, rekrystalizovaného vápence krystality rostly pomaleji. Růst krystalitů mohl být také ovlivněn příměsemi ve vápenci, jako je oxid železitý, který může fungovat jako

tavivo. Ve třetí etapě byly sledovány změny velikosti základní buňky CaO během výpalu. Bylo zjištěno, že růst základní buňky ovlivňuje pouze teplotní délková roztažnost CaO, a to bez ohledu na vlastnosti vstupní suroviny. Pro další výzkum by bylo vhodné ověřit reprodukovatelnost výsledků s rozšířenou sadou vzorků. Pro měření velikosti krystalitů využít metody transmisní elektronové mikroskopie s vyšší horní hranicí měřitelnosti. Závěrem lze říci, že zadání a cíle bakalářské práce byly splněny.

Použitá literatura

- [1] OATES, Joseph A.H. *Lime and limestone: chemistry and technology*. Hong Kong: Wiley-VCH, 1998. ISBN 35-272-9527-5.
- [2] ROVNANÍKOVÁ, Pavla. *O vápně*. KEIM INFO [online]. 2000, 2000(1), 5 [cit. 2018-04-23]. Dostupné z: <http://www.keim.cz/info/00-1/info1.htm#3>
- [3] *Historie využití vápenců* [online]. 2004-10-29 [cit. 2018-04-23]. Dostupné z: <http://www.gweb.cz/clanky/clanek-63/>
- [4] TĚHLÍK, Vladimír, NEČAS, Radovan, KUBÁTOVÁ Dana. *Klasifikace vápenců pro použití v průmyslu*. Výzkumný ústav stavebních hmot v Brně, 2007. [online] Dostupné z: <http://docplayer.cz/17824038-Klasifikace-vapencu-pro-pouziti-v-prumyslu.html>
- [5] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1981.
- [6] HLADIL, Jindřich. *Karbonátová sedimentární tělesa*. Brno: Masarykova univerzita, 1996. ISBN 80-210-1321-4.
- [7] PETRÁNEK, Jan. *Usazené horniny: jejich složení, vznik a ložiska*. Praha: Nakladatelství Československé akademie věd, 1963.
- [8] SKUPIEN, Petr a Zdeněk VAŠÍČEK. *Klasifikace vápenců* [online]. [cit. 2018-04-23]. Dostupné z: <http://geologie.vsb.cz/Sedimentologie/textova%20cast/klasifikace/klasifikace%20v%C3%A1pencu.htm>
- [9] VELEBIL, Dalibor. Kalcit: CaCO₃. In: VELEBIL, Dalibor. *Geologie, mineralogie, historie dolování* [online]. Národní muzeum v Praze, mineralogicko-petrologické oddělení, 2005 [cit. 2016-05-15]. Dostupné z: <http://www.velebil.net/minerality/kalcit>
- [10] Calcite Mineral Data. *Mineralogy Database* [online]. 2014 [cit. 2018-04-23]. Dostupné z: <http://webmineral.com/data/Calcite.shtml#.Wt4fRYhuaUm>
- [11] Kalcit. *Multimediální studijní texty z mineralogie pro bakalářské studium* [online]. Brno: Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta Masarykova univerzita, Brno, 2013 [cit. 2018-04-23]. Dostupné z: http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_7_7_karbon/kap_7_7_karbonaty.htm#7.7.1.1
- [12] VELEBIL, Dalibor. Aragonit: CaCO₃. In: VELEBIL, Dalibor. *Geologie, mineralogie, historie dolování* [online]. Národní muzeum v Praze, mineralogicko-petrologické oddělení, 2005 [cit. 2016-05-15]. Dostupné z: <http://www.velebil.net/minerality/aragonit>
- [13] Aragonite Mineral Data. *Mineralogy Database* [online]. 2014 [cit. 2018-04-23]. Dostupné z: <http://webmineral.com/data/Aragonite.shtml#.Wt4ji4huaUk>
- [14] Vaterite. *Mindat.org* [online]. Hudson: Hudson Institute of Mineralogy, 2018 [cit. 2018-04-23]. Dostupné z: <https://www.mindat.org/min-4161.html>
- [15] DIZAJ, Solmaz Maleki. *Calcium carbonate nanoparticles; Potential in bone and tooth disorders* [online]. 2015, , 8 [cit. 2018-04-23]. DOI: 10.5681/PS.2015.008. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/281690351_Calcium_carbonate_nanoparticles_Potential_in_bone_and_tooth_disorders
- [16] MOORE, Walter J. *Fyzikální chemie*. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1979.

- [17] Bc. Dorothea Sklenářová *Studium vlivů, které ovlivňují reaktivitu vápenců*. Brno, 2018. 79 s., 13 s. příl. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Karel Dvořák, Ph.D.
- [18] KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH. *Úvod do studia materiálů*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 80-708-0568-4.
- [19] KŘÍŽ, David. *Úvod do krystalografie a strukturní analýzy*. Diplomová práce [online]. Praha: Czech and Slovak Crystallographic Association – CSCA, 2000. [Cit. 2018-05-13]. Dostupné z: <http://www.xray.cz/krystalografie>
- [20] VŠIANSKÝ, Dalibor. Stanovení velikosti krystalitů – metodika a aplikace v praxi. Keramický zpravodaj, Silikátový svaz, 2013, roč. 2013, 3-4, s. 5-10. ISSN 1210-2520
- [21] Bc. Simona Ravaszová *Příprava a stanovení vlastností různých polymorfů C₃S*. Brno, 2018. 85 s., 9 s. příl. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Karel Dvořák, Ph.D.
- [22] *Fyzikální základy vědy o materiálu* [online]. Brno: Pedagogická fakulta MU, 2013 [cit. 2018-05-13]. Dostupné z: <http://www.ped.muni.cz/wphy/fyzvla/>
- [23] ČÁPKOVÁ, Pavla. *RTG difrakce v materiálovém výzkumu*. Přírodovědecká fakulta Univerzity J.E. Purkyně V Ústí nad Labem, 2011
- [24] *X-ray Powder Diffraction (XRD)* [online]. Northfield: Carleton College, 2017 [cit. 2018-05-13]. Dostupné z: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html
- [25] *X-RAY POWDER DIFFRACTION (XRD)* [online]. San Diego: EAG Laboratories, 2018 [cit. 2018-05-13]. Dostupné z: <https://www.eag.com/techniques/spectroscopy/x-ray-diffraction-xrd/>
- [26] *X-ray Basics: X-ray Generation & Properties* [online]. Santa Barbara: UC Santa Barbara, Materials Research Laboratory, 2017 [cit. 2018-05-13]. Dostupné z: <http://www.mrl.ucsb.edu/centralfacilities/x-ray/basics>
- [27] *Metody výzkumu struktur minerálů: Difrakce záření* [online]. Brno: Vávra Václav, Losos Zdeněk, 2013 [cit. 2018-05-13]. Dostupné z: http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_5_2_metody_strukt/kap_5_2_metody_strukt.htm
- [28] REICHL, Jaroslav a Martin VŠETIČKA. *Krystalické a amorfní látky*. ISSN Encyklopedie fyziky
- [29] *The Physics of Computed Tomography* [online]. Windsor: Disher Brandon, 2006 [cit. 2018-05-14]. Dostupné z: https://web2.uwindsor.ca/courses/physics/high_schools/2006/Medical_Imaging/ct_physics.html
- [30] *TRANSMISNÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE* [online]. Olomouc: 2008 [cit. 2018-05-14]. Dostupné z: <http://atmilab.upol.cz/texty/TEM-teorie.pdf>
- [31] *Transmisní elektronová mikroskopie: pohled do nitra materiálů* [online]. Praha: ČVUT, 2005 [cit. 2018-05-14]. Dostupné z: https://nanoed.tul.cz/pluginfile.php/603/mod_resource/content/1/TEM_05_Karlik.pdf

- [32] *Elektronová mikroskopie transmisní a rastrovací* [online]. Olomouc: 2004 [cit. 2018-05-14]. Dostupné z: http://jointlab.upol.cz/~soubusta/OSYS/EI_mikr/EI_mikr.html
- [33] *Elektronová mikroskopie* [online]. České Budějovice: Biologické centrum AVČR - Parazitologický ústav, 2007 [cit. 2018-05-15]. Dostupné z: http://triton.paru.cas.cz/old-lem/bak/1_1.htm
- [34] *Difrakce záření* [online]. Praha: Fyzikální ústav AV ČR, 2017 [cit. 2018-05-15]. Dostupné z: <https://www.fzu.cz/~knizek/prednaska/Diffraction.pdf>
- [35] *Informace v práškovém difraktogramu a jeho zpracování* [online]. Praha: Karlova univerzita, 2003 [cit. 2018-05-15]. Dostupné z: <https://www.xray.cz/xray/csca/kol2003/difraktogram.pdf>
- [36] *Vyhodnocení práškového difraktogramu* [online]. Praha: Krystalografická společnost [cit. 2018-05-15]. Dostupné z: <http://www.xray.cz/kfes/vyuka/lp/pattern.htm>
- [37] *Rentgenová difrakční analýza na práškových vzorcích* [online]. Brno: Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, 2011 [cit. 2018-05-15]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/rentgenova-difrakcni-analyza-na-praskovych-vzorcich>
- [38] *Introduction to X-ray Powder Diffraction* [online]. James R. Connolly, 2005 [cit. 2018-05-15]. Dostupné z: <http://www.xray.cz/xray/csca/kol2011/kurs/Dalsi-cteni/Connolly-2005/01-XRD-Intro.pdf>
- [39] *Nanomateriály a nanotechnologie* [online]. VŠCHT Praha, 2013 [cit. 2018-05-16]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/sil/keramika/Ceramic_Technology/SM-Lect-14-C.pdf
- [40] *Estimating Crystallite Size Using XRD* [online]. Speakman [cit. 2018-05-16]. Dostupné z: <http://prism.mit.edu/xray/oldsite/CrystalSizeAnalysis.pdf>
- [41] High-temperature X-ray diffraction. *Royal Society of Chemistry* [online]. Royal Society of Chemistry, 2018 [cit. 2018-05-17]. Dostupné z: <http://www.rsc.org/publishing/journals/prospect/ontology.asp?id=CMO:0000861&MSID=B204956B>
- [42] RAMMINGER, P. Application of High Temperature X-Ray Diffraction as a tool for material characterisation and product optimisation. In: *15" International Plansee Seminar*. Innsbruck, 2001.
- [43] ROTH, R. S. a VANDERAH, T. A. (2004): Experimental determination of phase equilibria diagram in ceramic systems. – In: B. V. R. Chowdari, H. – L. Yoo, G. M. Choi, J. – H. Lee (eds): *Solid state ionics.*, 3 – 18. Singapur.
- [44] KOTLÍK, Petr. *Stavební materiály historických objektů - materiály, koroze, sanace*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1999. ISBN 978-80-7080-347-9.
- [45] *Cement, Lime and Magnesium Oxide Manufacturing Industries*. Spain: Institute for Prospective Technological Studies, 2010.
- [46] Hexagonal Calcite Clusters. In: *Minerals.net* [online]. 2018 [cit. 2018-05-19]. Dostupné z: <http://www.minerals.net/mineral/calcite.aspx?img=/Image/6/38/Calcite.aspx>
- [47] ARAGONÍT (ARAGONITE). In: *Sutopya* [online]. Istanbul, 2017 [cit. 2018-05-19]. Dostupné z: <http://sutopya.com/dogal-taslar/aragonit/>

- [48] Vaterite. In: *Energy Central* [online]. 2018 [cit. 2018-05-19]. Dostupné z: <https://www.energycentral.com/c/pip/global-vaterite-market-analysis-2017-2022-latest-development-trends>
- [49] VŠIANSKÝ, Dalibor. *DESCRIPTION OF CARBONATE ROCKS THIN-SECTIONS: (SAMPLES LB1 TO LB26)*. 2015.

Seznam obrázků

Obr. č. 1: Folkova klasifikace sedimentárních karbonátových hornin [6]	10
Obr. č. 2: Rozvinutá Dunhamova klasifikace [6]	12
Obr. č. 3: Elementární buňka kalcitu [15]	13
Obr. č. 4: Kalcit [46]	13
Obr. č. 5: Elementární buňka aragonitu [15]	13
Obr. č. 6: Aragonit [47]	13
Obr. č. 7: Elementární buňka vateritu [15]	14
Obr. č. 8: Vaterit [48]	14
Obr. č. 9: Technologie výroby vápna [45]	15
Obr. č. 10: Schéma mechanismu rozkladu CaCO_3	16
Obr. č. 11: Procesy zapojené v rozkladu vápence [1]	17
Obr. č. 12: Rovina v krystalu [16]	21
Obr. č. 13: Struktura monokrystalu a polykrystalu [28]	22
Obr. č. 14: Signály vznikající v transmisním elektronovém mikroskopu [31]	23
Obr. č. 15: Schéma optického a transmisního elektronového mikroskopu [32]	24
Obr. č. 16: Vznik rentgenova záření [29]	25
Obr. č. 17: Braggova rovnice [23]	27
Obr. č. 18: Uspořádání práškového difraktometru typu Bragg-Brentato [34]	28
Obr. č. 19: Zobrazení polymorfní přeměny $\beta\text{-SiO}_2$ na $\alpha\text{-SiO}_2$ pomocí HT-XRD [42] ..	32
Obr. č. 20: Diagram metodiky práce	33
Obr. č. 21: Vzorek na platinovém pásku v difraktometru	35
Obr. č. 22: Zvolené roviny podle Millerových indexů	36
Obr. č. 23: Mikroskopický snímek vzorku A [49]	40
Obr. č. 24: Mikroskopický snímek vzorku B [49]	41
Obr. č. 25: Mikroskopický snímek vzorku C [49]	42
Přílohy	
Obr. č. 26: Difraktogram vzorku A pro teploty od 566 °C do 1233 °C	1
Obr. č. 27: Difraktogram vzorku A pro teploty od 566 °C do 1233 °C	1
Obr. č. 28: Difraktogram vzorku A pro teploty od 566 °C do 1233 °C	2
Obr. č. 29: Difraktogram vzorku B pro teploty od 566 °C do 1233 °C	2
Obr. č. 30: Difraktogram vzorku B pro teploty od 566 °C do 1233 °C	3
Obr. č. 31: Difraktogram vzorku B pro teploty od 566 °C do 1233 °C	3
Obr. č. 32: Difraktogram vzorku C pro teploty od 566 °C do 1233 °C	4
Obr. č. 33: Difraktogram vzorku C pro teploty od 566 °C do 1233 °C	4
Obr. č. 34: Difraktogram vzorku C pro teploty od 566 °C do 1233 °C	5

Seznam tabulek

Tab. č. 1: Geologický čas [17]	6
Tab. č. 2: Dělení vápence podle obsahu jílu [4]	8
Tab. č. 3: Dělení dle obsahu vápence a dolomitu dle ČSN 72 1210 [4]	8
Tab. č. 4: Třídění vápenců podle chemického složení dle ČSN 72 1217 [4]	9
Tab. č. 5: Krystalové soustavy [22]	20
Tab. č. 6: Mikrostrukturní charakteristiky materiálu [36]	29
Tab. č. 7: Charakteristiky použitých vápenců	38
Tab. č. 8: Chemické složení vzorku A v hm. %	40
Tab. č. 9: Nerozpustný zbytek vzorku A v hm. %	40
Tab. č. 10: Chemické složení vzorku B v hm. %	41
Tab. č. 11: Chemické složení vzorku C v hm. %	42
Tab. č. 12: Nerozpustný zbytek vzorku C v hm. %	42
Tab. č. 13: Teploty vymizení linie CaCO_3 a vzniku linie CaO	43
Tab. č. 14: Hodnoty FWHM standardu LaB_6 pro zvolené krystalové roviny	44
Tab. č. 15: Velikost základní buňky	46
Přílohy	
Tab. č. 16: Naměřené pološířky píků v rovině 220	6
Tab. č. 17: Velikost krystalitů před korekcí v rovině 220	6
Tab. č. 18: Pološířky po korekci na př. rozšíření v rovině 220	7
Tab. č. 19: Velikost krystalitů v rovině 220	7
Tab. č. 20: Naměřené pološířky píků v rovině 111	8
Tab. č. 21: Velikost krystalitů před korekcí v rovině 111	8
Tab. č. 22: Pološířky po korekci na př. rozšíření v rovině 111	9
Tab. č. 23: Velikost krystalitů v rovině 111	9
Tab. č. 24: Naměřené pološířky píků v rovině 200	10
Tab. č. 25: Velikost krystalitů před korekcí v rovině 200	10
Tab. č. 26: Pološířky po korekci na př. rozšíření v rovině 200	11
Tab. č. 27: Velikost krystalitů v rovině 200	11

Seznam grafů

Graf č. 1: Graf hodnot FWHM standardu LaB_6	43
Graf č. 2: Vývoj velikosti krystalitů v rovině 220	44
Graf č. 3: Vývoj velikosti krystalitů v rovině 111	45
Graf č. 4: Vývoj velikosti krystalitů v rovině 200	45
Graf č. 5: Změna velikosti základní buňky s teplotou	47

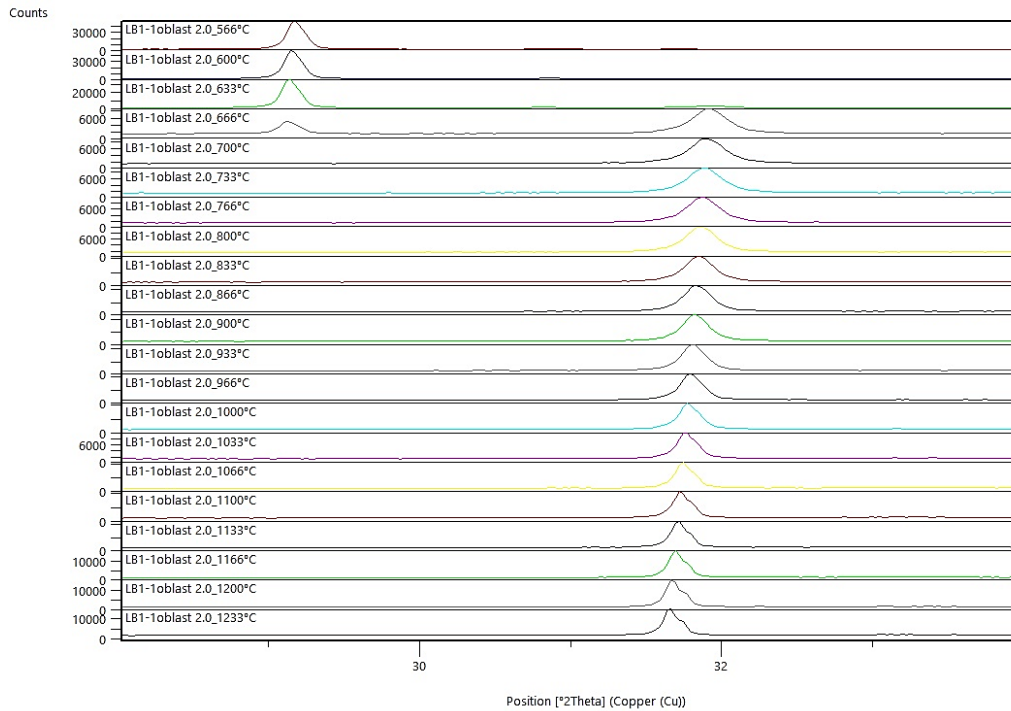
Seznam příloh

Příloha č. 1 – Souborné difraktogramy všech linií pro každou oblast	1
Příloha č. 2 – naměřené a zpracované hodnoty krystalinity	7

Přílohy

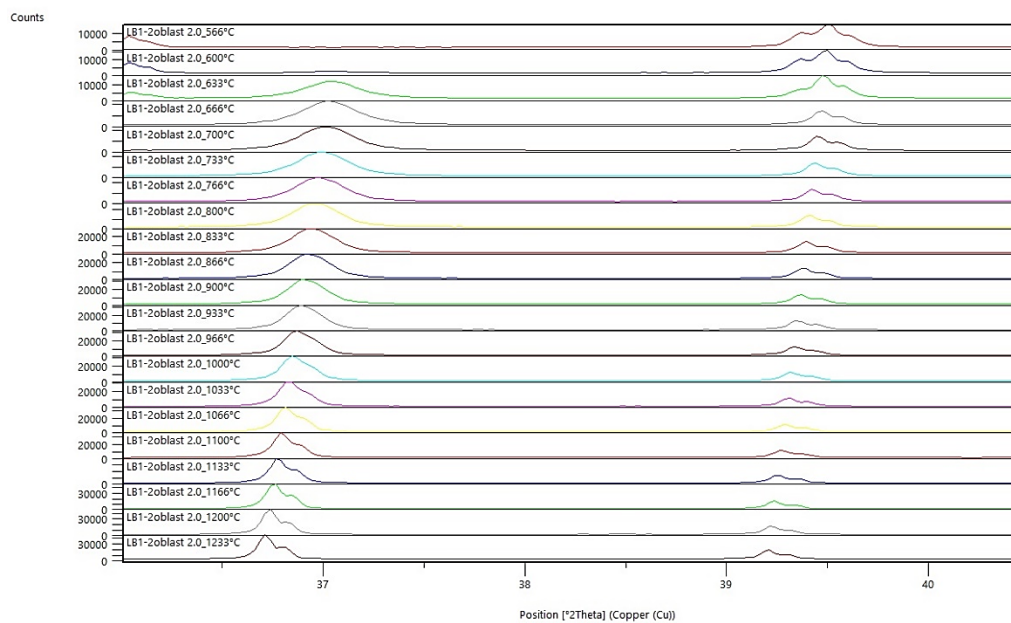
Příloha č. 1 - Souborné difraktogramy všech linií pro každou oblast VZOREK A

Rovina 220 – 1. oblast



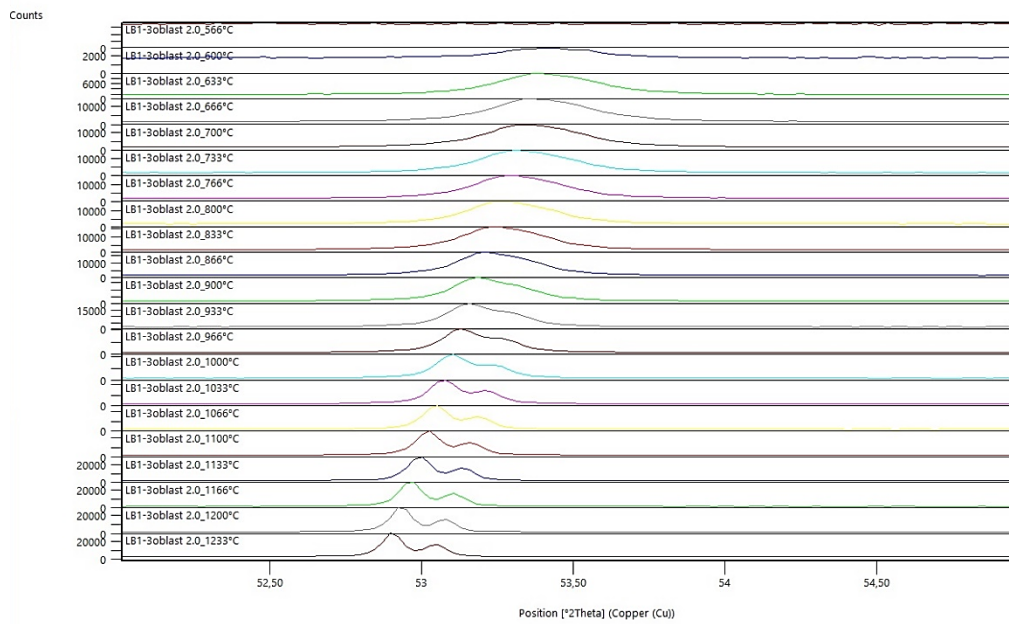
Obr. č. 26: Difraktogram vzorku A pro teploty od 566 °C do 1233 °C

Rovina 111 – 2. oblast



Obr. č. 27: Difraktogram vzorku A pro teploty od 566 °C do 1233 °C

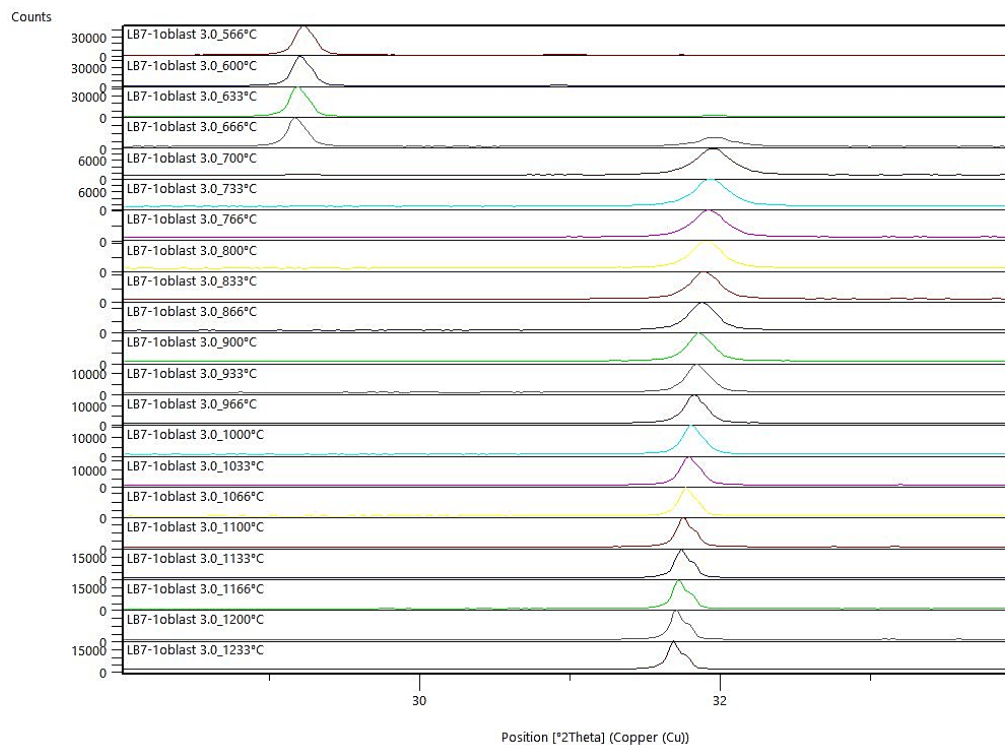
Rovina 200 – 3. oblast



Obr. č. 28: Difraktogram vzorku A pro teploty od 566 °C do 1233 °C

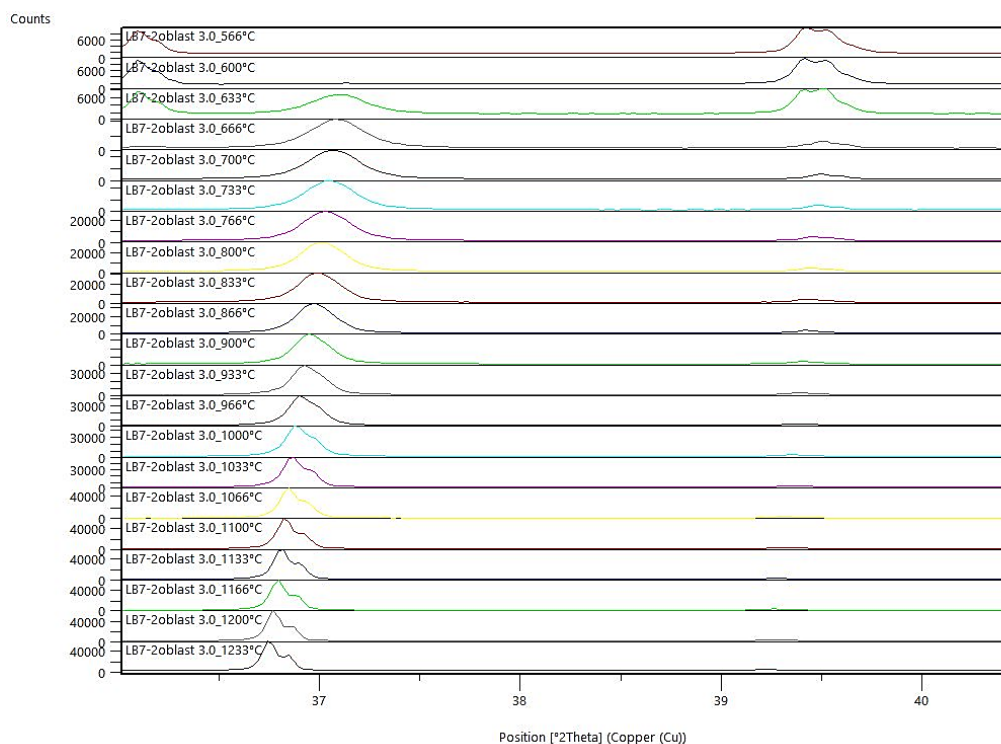
VZOREK B

Rovina 220 – 1. oblast



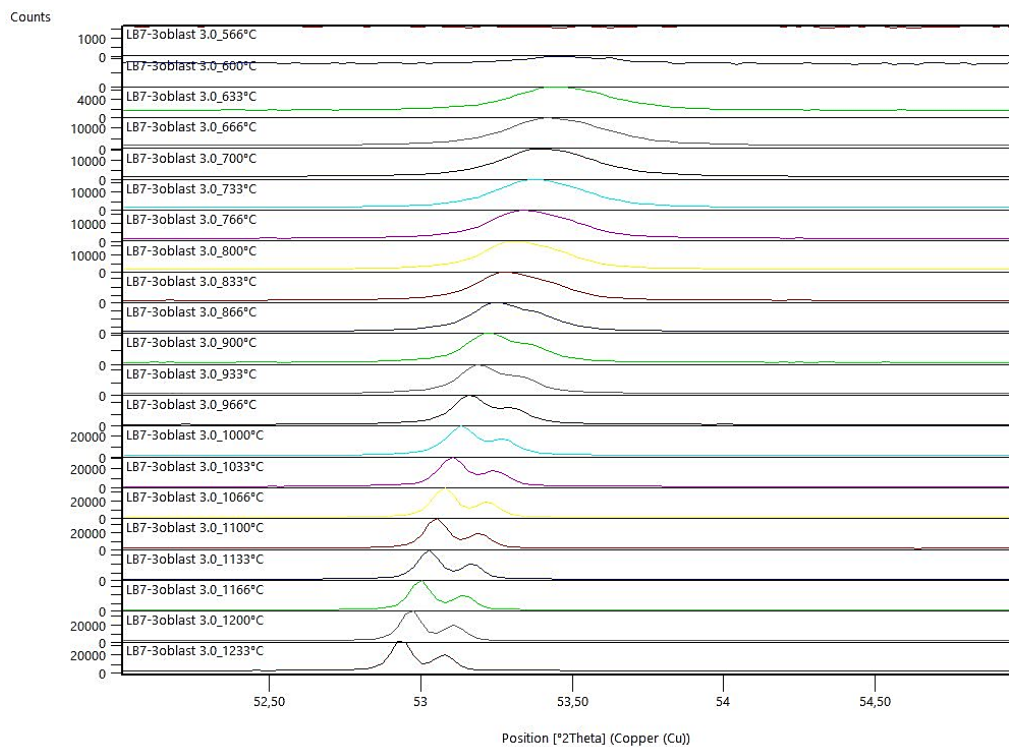
Obr. č. 29: Difraktogram vzorku B pro teploty od 566 °C do 1233 °C

Rovina 111 – 2. oblast



Obr. č. 30: Difraktogram vzorku B pro teploty od 566 °C do 1233 °C

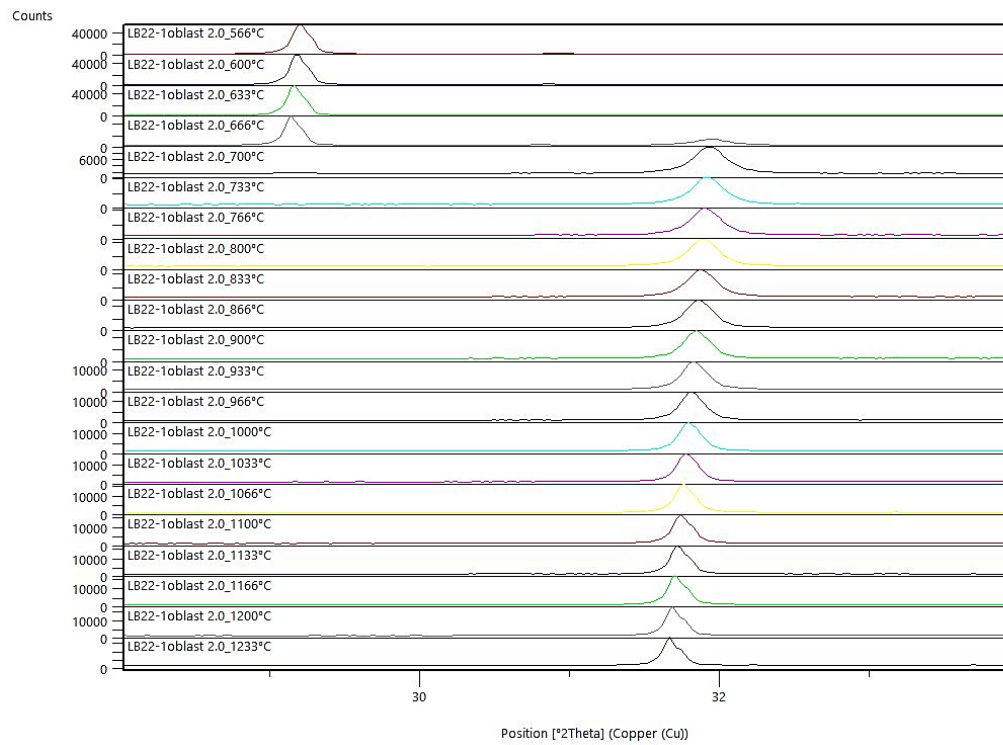
Rovina 200 – 3. oblast



Obr. č. 31: Difraktogram vzorku B pro teploty od 566 °C do 1233 °C

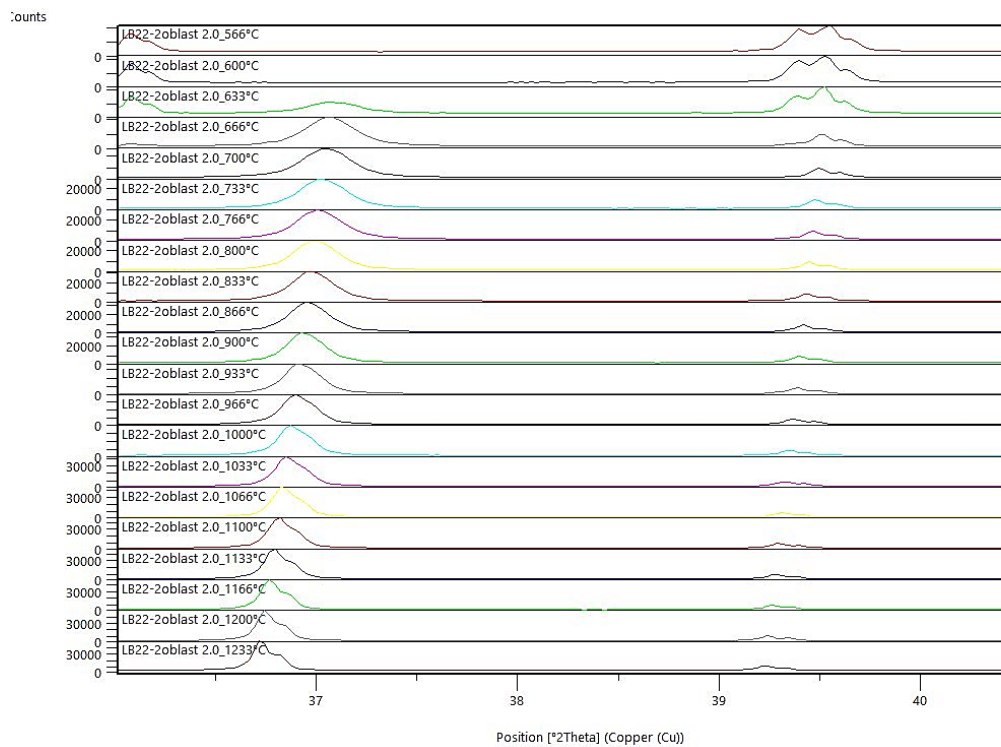
VZOREK C

Rovina 220 – 1. oblast



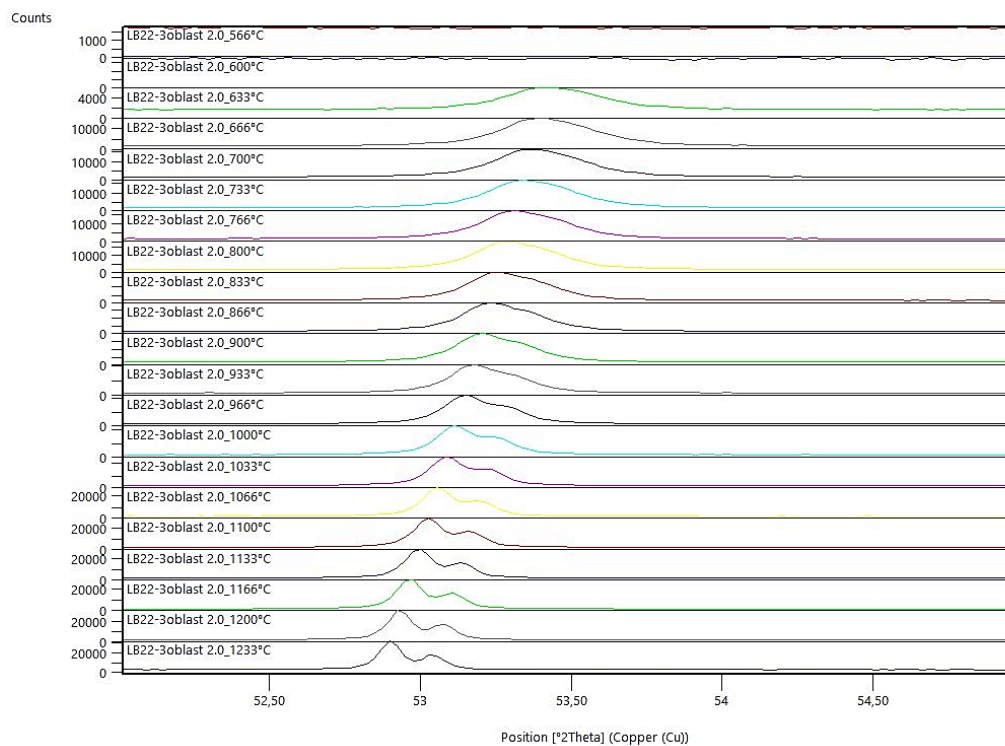
Obr. č. 32: Difraktogram vzorku C pro teploty od 566 °C do 1233 °C

Rovina 111 – 2. oblast



Obr. č. 33: Difraktogram vzorku C pro teploty od 566 °C do 1233 °C

Rovina 200 – 3. oblast



Obr. č. 34: Difraktogram vzorku C pro teploty od 566 °C do 1233 °C

Příloha č. 2 – naměřené a zpracované hodnoty krystalinity

Rovina 220

Tab. č. 16: Naměřené pološířky píků v rovině 220

	FWHM [rad]		
	VZOREK A	VZOREK B	VZOREK C
566 °C	-	-	-
600 °C	-	-	-
633 °C	0,00560	0,00614	-
666 °C	0,00482	0,00477	0,00476
700 °C	0,00458	0,00467	0,00433
733 °C	0,00431	0,00435	0,00414
766 °C	0,00400	0,00433	0,00402
800 °C	0,00419	0,00384	0,00381
833 °C	0,00371	0,00372	0,00374
866 °C	0,00353	0,00346	0,00353
900 °C	0,00316	0,00304	0,00334
933 °C	0,00290	0,00266	0,00297
966 °C	0,00253	0,00243	0,00280
1000 °C	0,00234	0,00219	0,00266
1033 °C	0,00219	0,00206	0,00234
1066 °C	0,00194	0,00196	0,00217
1100 °C	0,00198	0,00183	0,00205
1133 °C	0,00189	0,00181	0,00199
1166 °C	0,00182	0,00178	0,00185
1200 °C	0,00176	0,00173	0,00185
1233 °C	0,00176	0,00172	0,00176

Tab. č. 17: Velikost krystalitů před korekcí v rovině 220

	Velikot krystalitů [nm]		
	VZOREK A	VZOREK B	VZOREK C
566 °C	-	-	-
600 °C	-	-	-
633 °C	36,721	33,487	-
666 °C	42,646	43,114	43,256
700 °C	44,938	44,098	47,472
733 °C	47,683	47,282	49,673
766 °C	51,406	47,472	51,182
800 °C	49,052	53,506	53,996
833 °C	55,522	55,288	55,004
866 °C	58,266	59,472	58,295
900 °C	65,051	67,665	61,649
933 °C	70,922	77,446	69,256
966 °C	81,180	84,679	73,579
1000 °C	87,834	94,148	77,446
1033 °C	94,148	99,808	87,834
1066 °C	106,001	105,150	94,906
1100 °C	104,128	112,153	100,574
1133 °C	108,940	113,898	103,307
1166 °C	113,231	115,460	111,096
1200 °C	116,591	118,596	111,096
1233 °C	116,591	119,924	116,591

Tab. č. 18: Pološířky po korekci na př. rozšíření v rovině 220

	FWHM [rad]		
	VZOREK A	VZOREK B	VZOREK C
566 °C	-	-	-
600 °C	-	-	-
633 °C	0,00542	0,00598	-
666 °C	0,00461	0,00456	0,00454
700 °C	0,00436	0,00445	0,00410
733 °C	0,00408	0,00412	0,00390
766 °C	0,00375	0,00410	0,00377
800 °C	0,00395	0,00358	0,00354
833 °C	0,00343	0,00345	0,00347
866 °C	0,00324	0,00316	0,00324
900 °C	0,00283	0,00270	0,00303
933 °C	0,00254	0,00225	0,00262
966 °C	0,00211	0,00198	0,00242
1000 °C	0,00187	0,00167	0,00225
1033 °C	0,00167	0,00151	0,00187
1066 °C	0,00134	0,00136	0,00165
1100 °C	0,00139	0,00118	0,00149
1133 °C	0,00126	0,00113	0,00141
1166 °C	0,00115	0,00109	0,00121
1200 °C	0,00107	0,00102	0,00121
1233 °C	0,00107	0,00098	0,00107

Tab. č. 19: Velikost krystalitů v rovině 220

	Velikot krystalitů [nm]		
	VZOREK A	VZOREK B	VZOREK C
566 °C	-	-	-
600 °C	-	-	-
633 °C	37,935	34,400	-
666 °C	44,581	45,117	45,280
700 °C	47,220	46,248	50,187
733 °C	50,437	49,962	52,809
766 °C	54,906	50,187	54,634
800 °C	52,065	57,487	58,096
833 °C	60,010	59,715	59,357
866 °C	63,520	65,091	63,557
900 °C	72,623	76,316	67,977
933 °C	81,084	91,281	78,620
966 °C	97,575	103,834	85,125
1000 °C	109,822	122,990	91,281
1033 °C	122,990	136,492	109,822
1066 °C	133,775	151,211	124,694
1100 °C	148,219	174,627	138,472
1133 °C	163,187	181,442	145,878
1166 °C	178,780	187,964	170,715
1200 °C	192,964	202,490	170,715
1233 °C	192,964	209,318	192,964

Rovina 111

Tab. č. 20: Naměřené pološířky píků v rovině 111

	FWHM [rad]		
	VZOREK A	VZOREK B	VZOREK C
566 °C	-	-	-
600 °C	0,00438	0,00616	-
633 °C	0,00515	0,00526	0,00497
666 °C	0,00522	0,00520	0,00487
700 °C	0,00505	0,00508	0,00452
733 °C	0,00486	0,00484	0,00437
766 °C	0,00458	0,00433	0,00423
800 °C	0,00438	0,00426	0,00421
833 °C	0,00400	0,00396	0,00405
866 °C	0,00379	0,00356	0,00382
900 °C	0,00346	0,00316	0,00358
933 °C	0,00309	0,00278	0,00327
966 °C	0,00269	0,00246	0,00295
1000 °C	0,00232	0,00222	0,00269
1033 °C	0,00209	0,00199	0,00232
1066 °C	0,00198	0,00183	0,00218
1100 °C	0,00185	0,00171	0,00209
1133 °C	0,00180	0,00167	0,00196
1166 °C	0,00171	0,00164	0,00187
1200 °C	0,00166	0,00161	0,00173
1233 °C	0,00164	0,00156	0,00170

Tab. č. 21: Velikost krystalitů před korekcí v rovině 111

	Velikot krystalitů [nm]		
	VZOREK A	VZOREK B	VZOREK C
566 °C	-	-	-
600 °C	37,393	26,588	-
633 °C	31,784	31,130	32,979
666 °C	31,369	31,474	33,616
700 °C	32,454	32,231	36,224
733 °C	33,737	33,859	37,528
766 °C	35,796	37,830	38,768
800 °C	37,363	38,450	38,929
833 °C	40,968	41,328	40,438
866 °C	43,232	45,986	42,837
900 °C	47,379	51,826	45,761
933 °C	52,997	58,992	50,164
966 °C	60,906	66,669	55,504
1000 °C	70,516	73,746	60,950
1033 °C	78,345	82,504	70,739
1066 °C	82,912	89,515	75,103
1100 °C	88,544	96,027	78,495
1133 °C	90,858	98,341	83,607
1166 °C	95,577	99,911	87,504
1200 °C	98,589	101,533	94,566
1233 °C	100,061	104,821	96,610

Tab. č. 22: Pološířky po korekci na př. rozšíření v rovině 111

	FWHM [rad]		
	VZOREK A	VZOREK B	VZOREK C
566 °C	-	-	-
600 °C	0,00418	0,00602	-
633 °C	0,00499	0,00510	0,00480
666 °C	0,00506	0,00504	0,00470
700 °C	0,00488	0,00491	0,00433
733 °C	0,00468	0,00466	0,00417
766 °C	0,00439	0,00413	0,00402
800 °C	0,00419	0,00406	0,00400
833 °C	0,00378	0,00375	0,00384
866 °C	0,00356	0,00332	0,00360
900 °C	0,00321	0,00288	0,00334
933 °C	0,00281	0,00246	0,00300
966 °C	0,00236	0,00209	0,00265
1000 °C	0,00193	0,00180	0,00235
1033 °C	0,00164	0,00150	0,00192
1066 °C	0,00149	0,00129	0,00175
1100 °C	0,00132	0,00111	0,00164
1133 °C	0,00125	0,00105	0,00147
1166 °C	0,00112	0,00100	0,00135
1200 °C	0,00104	0,00096	0,00115
1233 °C	0,00100	0,00087	0,00109

Tab. č. 23: Velikost krystalitů v rovině 111

	Velikot krystalitů [nm]		
	VZOREK A	VZOREK B	VZOREK C
566 °C	-	-	-
600 °C	39,146	27,197	-
633 °C	32,839	32,120	34,162
666 °C	32,383	32,498	34,873
700 °C	33,580	33,333	37,810
733 °C	35,007	35,144	39,300
766 °C	37,324	39,648	40,731
800 °C	39,112	40,363	40,918
833 °C	43,306	43,733	42,682
866 °C	46,007	49,370	45,533
900 °C	51,105	56,823	49,093
933 °C	58,377	66,705	54,653
966 °C	69,510	78,476	61,780
1000 °C	84,971	90,808	69,575
1033 °C	99,841	108,912	85,363
1066 °C	109,856	126,803	93,379
1100 °C	124,087	147,697	100,154
1133 °C	130,710	156,561	111,486
1166 °C	146,076	163,141	121,272
1200 °C	157,567	170,501	142,540
1233 °C	163,793	187,619	149,846

Rovina 200

Tab. č. 24: Naměřené pološířky píků v rovině 200

	FWHM [rad]		
	VZOREK A	VZOREK B	VZOREK C
566 °C	-	-	-
600 °C	0,00579	0,00567	-
633 °C	0,00571	0,00593	0,00528
666 °C	0,00578	0,00563	0,00521
700 °C	0,00568	0,00552	0,00496
733 °C	0,00538	0,00513	0,00494
766 °C	0,00510	0,00484	0,00459
800 °C	0,00477	0,00459	0,00442
833 °C	0,00454	0,00397	0,00414
866 °C	0,00393	0,00365	0,00374
900 °C	0,00339	0,00306	0,00356
933 °C	0,00283	0,00265	0,00323
966 °C	0,00250	0,00233	0,00278
1000 °C	0,00227	0,00204	0,00248
1033 °C	0,00200	0,00186	0,00227
1066 °C	0,00185	0,00169	0,00211
1100 °C	0,00174	0,00161	0,00198
1133 °C	0,00166	0,00157	0,00192
1166 °C	0,00160	0,00151	0,00181
1200 °C	0,00154	0,00148	0,00169
1233 °C	0,00147	0,00146	0,00156

Tab. č. 25: Velikost krystalitů před korekcí v rovině 200

	Velikot krystalitů [nm]		
	VZOREK A	VZOREK B	VZOREK C
566 °C	-	-	-
600 °C	46,841	47,850	-
633 °C	47,499	45,793	51,392
666 °C	46,940	48,251	52,133
700 °C	47,806	49,166	54,719
733 °C	50,442	52,860	54,913
766 °C	53,203	56,101	59,085
800 °C	56,902	59,085	61,419
833 °C	59,767	68,448	65,562
866 °C	69,055	74,337	72,602
900 °C	80,079	88,814	76,157
933 °C	95,936	102,244	83,970
966 °C	108,674	116,673	97,745
1000 °C	119,533	133,065	109,439
1033 °C	135,819	145,939	119,727
1066 °C	146,434	160,389	128,544
1100 °C	156,137	168,742	137,415
1133 °C	163,182	172,888	141,543
1166 °C	169,959	179,265	150,152
1200 °C	176,119	183,064	161,053
1233 °C	184,914	185,909	173,447

Tab. č. 26: Pološířky po korekci na př. rozšíření v rovině 200

	FWHM [rad]		
	VZOREK A	VZOREK B	VZOREK C
566 °C	-	-	-
600 °C	0,00565	0,00552	-
633 °C	0,00557	0,00578	0,00512
666 °C	0,00564	0,00547	0,00504
700 °C	0,00553	0,00537	0,00479
733 °C	0,00522	0,00497	0,00477
766 °C	0,00494	0,00466	0,00441
800 °C	0,00459	0,00441	0,00423
833 °C	0,00435	0,00375	0,00393
866 °C	0,00371	0,00341	0,00351
900 °C	0,00313	0,00277	0,00332
933 °C	0,00252	0,00232	0,00296
966 °C	0,00214	0,00193	0,00246
1000 °C	0,00187	0,00158	0,00212
1033 °C	0,00152	0,00134	0,00186
1066 °C	0,00133	0,00109	0,00167
1100 °C	0,00116	0,00096	0,00149
1133 °C	0,00105	0,00089	0,00142
1166 °C	0,00094	0,00079	0,00126
1200 °C	0,00084	0,00073	0,00108
1233 °C	0,00070	0,00068	0,00088

Tab. č. 27: Velikost krystalitů v rovině 200

	Velikot krystalitů [nm]		
	VZOREK A	VZOREK B	VZOREK C
566 °C	-	-	-
600 °C	48,052	49,143	-
633 °C	48,763	46,922	53,004
666 °C	48,159	49,578	53,818
700 °C	49,095	50,572	56,678
733 °C	51,964	54,619	56,893
766 °C	54,998	58,218	61,573
800 °C	59,114	61,573	64,228
833 °C	62,346	72,402	69,012
866 °C	73,123	79,485	77,374
900 °C	86,626	98,013	81,722
933 °C	107,852	117,059	91,615
966 °C	127,008	140,330	110,441
1000 °C	145,391	172,015	128,234
1033 °C	178,093	202,981	145,740
1066 °C	204,318	248,511	162,568
1100 °C	233,520	283,538	181,738
1133 °C	259,302	304,649	191,624
1166 °C	289,429	344,284	214,802
1200 °C	323,449	373,753	251,004
1233 °C	390,302	399,925	307,740

