



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

VLIV RŮZNÉ TECHNOLOGIE MLETÍ NA VLASTNOSTI PORTLANDSKÉHO CEMENTU

EFFECTS OF THE DIFFERENT GRINDING TECHNOLOGY ON THE PROPERTIES OF PORTLAND CEMENT

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Matěj Švéda

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. KAREL DVOŘÁK, Ph.D.

BRNO 2017



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

FAKULTA STAVEBNÍ

STUDIJNÍ PROGRAM	N3607 Stavební inženýrství
TYP STUDIJNÍHO PROGRAMU	Navazující magisterský studijní program s prezenční formou studia
STUDIJNÍ OBOR	3607T020 Stavebně materiálové inženýrství
PRACOVISTĚ	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

DIPLOMANT	Bc. Matěj Švéda
NÁZEV	Vliv různé technologie mletí na vlastnosti Portlandského cementu
VEDOUCÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE	Ing. Karel Dvořák, Ph.D.
DATUM ZADÁNÍ	31. 3. 2016
DATUM ODEVZDÁNÍ	13. 1. 2017

V Brně dne 31. 3. 2016

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

Vedoucí ústavu

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

Děkan Fakulty stavební VUT

PODKLADY A LITERATURA

1. DUDA H.W., Cement Data-book, Bauverlag GmbH Wiesbaden und Berlin, 1975
2. Rowe W.B., Principles of modern grinding technology, 2. vydání. Elsevier 2014.
3. Hewlett P., Leas Chemistry of Cement and Concrete, 4th Edition.
4. Baláž P., Mechanochemistry in Nanoscience and minerals engineering

ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ (ZADÁNÍ, CÍLE PRÁCE, POŽADOVANÉ VÝSTUPY)

Práce se bude zabývat výzkumem v oblasti vlivu mletí na vlastnosti Portlandského cementu. Zejména na krystalinitu a štěpnost jednotlivých minerálů slínku. Dále bude sledován vlivu zvolené technologie mletí na vlastnosti cementu zejména vliv odležení.

Teoretická část:

Vyhodnotit dostupné tuzemské a zahraniční poznatky v problematice melitelnosti cementu z pohledu kvantifikace minerálů pomocí XRD. Pojednat o možnostech mechanické aktivace silikátových materiálů.

Experimentální část:

- 1) Zvolený slínek upravit mletím různou technologií laboratorních mlýnů v mokřém a suchém prostředí. Pomocí XRD vyhodnotit vliv na krystalinitu jednotlivých minerálů, zejména alitu a belitu a vlivy při kvantifikaci. Také vyhodnotit štěpnost a vliv technologie na tvar zrn pomocí REM a laserové granulometrie.
- 2) Připravit Portlandský cement tradiční technologií v kulovém mlýně a technologií vysokorychlostního mletí a vyhodnotit vliv technologie na vlastnosti takto připravených cementů. Zejména vliv délky odležení na fyzikálně-mechanické vlastnosti.

Rozsah práce cca 80 - 100 stran formátu A4 včetně grafických příloh.

STRUKTURA BAKALÁŘSKÉ/DIPLOMOVÉ PRÁCE

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část VŠKP zpracovaná podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a 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 diplomové práce

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá vlivem různých technologií vysokoenergetického mletí na krystalografické vlastnosti hlavních minerálů portlandského cementu a jeho granulometrické vlastnosti. Dále sleduje vliv konvenční a vysokorychlostní technologie mletí na výsledné fyzikálně-mechanické vlastnosti portlandského cementu v závislosti na jeho době odležení.

KLÍČOVÁ SLOVA

Portlandský cement, trikalcium silikát, vysokoenergetické mletí, vysokorychlostní mletí, XRD analýza, velikost krystalitu, Rietveldova analýza, Scherrerova rovnice, přednostní orientace, March-Dollasův parametr, doba odležení portlandského cementu.

ABSTRACT

This diploma thesis compares impact of various high-energy grinding technologies on crystallographic and granulometric properties of portland cement.

It also observes the influence of the conventional and high-speed grinding technology on the resulting physical and mechanical properties of portland cement, depending on the storage time.

KEYWORDS

Portland cement, tricalcium silicate, high-energy grinding, highspeed grinding, X-Ray diffraction (XRD), crystallite size, Rietveld analysis, Scherrer equation, preferred orientation, March-Dollase parameter, storage time of portland cement.

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE VŠKP

Bc. Matěj Švéda *Vliv různé technologie mletí na vlastnosti Portlandského cementu*. Brno, 2016. 96 s. Diplomová 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 diplomovou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 5. 12. 2016

Bc. Matěj Švéda

autor práce

Poděkování

Tímto bych chtěl podkovat panu Ing. Karlovi Dvořákovi, PhD, za jeho odborné vedení, Ing. Dušanovi Dolákovi za pomoc při vyhodnocování experimentální části, pracovníkům Masarykovy univerzity a všem, kteří mi v průběhu vypracování této práce pomáhali.

Obsah

Úvod	10
A. TEORETICKÁ ČÁST	11
1. Cement	11
1.1 . Charakteristika portlandského slínku.....	11
1.2 . Obsah oxidů ve slínku.....	11
1.3. Nejdůležitější slínkové minerály.....	12
2. Mletí cementu.....	19
2.1. Teorie mletí.....	19
2.2. Kulové mlýny.....	21
2.3. Vysokoenergetické mletí	23
2.4. Mechanická aktivace.....	25
3. Aglomerace	26
3.1. Mechanismy vazeb.....	26
3.2. Proces aglomerace během mletí.....	28
4. Rentgenová difrakční analýza	30
4.1. Krystalografie	30
4.2. RTG záření.....	32
4.3. Využití RTG difrakční analýzy (XRD analýzy)	32
4.4. Interakce RTG záření s hmotou	32
4.5. RTG difrakce na polykrystalických a práškových materiálech:	33
4.6. Přednostní orientace.....	38
B. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	41
1. Cíle práce.....	41
2. Metodika a postup práce	42

2.1.	Etapa 1 – Krystalinita a štěpnost slínkových minerálů	42
2.2.	Etapa 2 – Vliv různých technologií mletí na mechanické vlastnosti portlandského cementu v závislosti na době odležení	45
3.	Použité suroviny	47
3.1.	Portlandský slínek Hranice	47
3.2.	Chemosádrovec Pregips	47
4.	Použité přístroje.....	48
5.	Výsledky měření	49
5.1.	Etapa 1 – Krystalinita a štěpnost slínkových minerálů	49
5.2.	Etapa 2 – Vliv různých technologií mletí na mechanické vlastnosti portlandského cementu v závislosti na době odležení	76
6.	Diskuse výsledků.....	83
6.1.	Etapa 1 – Krystalinita a štěpnost slínkových minerálů	83
6.2.	Etapa 2 – Vliv různých technologií mletí na mechanické vlastnosti portlandského cementu v závislosti na době odležení	86
7.	Závěr.....	89
7.1.	Etapa 1 – Krystalinita a štěpnost slínkových minerálů	89
7.2.	Etapa 2 – Vliv různých technologií mletí na mechanické vlastnosti portlandského cementu v závislosti na době odležení	89
	Seznam použitých zdrojů	90
	Seznam obrázků	93
	Seznam tabulek	96

Úvod

Roční světová produkce cementu je obrovská a poslední dobou dosahuje ročního přírůstku okolo 7%. V roce 2015 dosáhla celosvětová spotřeba cementu 4,6 miliard tun. Na 1 tunu vyrobeného cementu připadá přibližně 0,6 tun emisí CO₂ a cementářský průmysl je proto zodpovědný za přibližně 5 % veškerých emisí CO₂. V současné době environmentálních opatření je proto důležité hledat způsoby, jak ušetřit energii při tomto výrobním procesu.

Velká část této energie je spotřebovávána při mletí portlandského slínku, proto již několik desítek probíhají výzkumy na téma zefektivnění mlecího procesu. Tématem vlivu mletí na portlandský slínek se věnovala spousta autorů po dobu delší než 100 let, nicméně tento proces stále není dokonale popsán. Ačkoliv je poměrně dobře prozkoumán z hlediska makrostruktury, je třeba se zaměřit rovněž na mikrostrukturu a sledovat vliv mletí na krystalickou mřížku materiálu.

Zajímavým jevem při mletí je mechanická aktivace, kdy dochází k vnášení pórů do mikrostruktury materiálu, který by se tak měl stát reaktivnějším. Jednou ze slibných technologií je vysokorychlostního mletí. V současné době probíhají výzkumy sledující dopad vysokorychlostního a vysokoenergetického mletí na výsledné vlastnosti portlandského cementu.

Tato práce sleduje vliv laboratorních mlýnu na strukturu cementu, zejména vliv na krystalinitu slínkových minerálů, zejména alitu - C₃S. Alit ze všech slínkových minerálů podléhá efektům mletí nejvíce kvůli jeho křehké struktuře a tvaru krystalů.

Kromě toho se práce provádí úvodní studii na téma vlivu doby odležení namletého cementu na jeho výsledné fyzikálně-mechanické vlastnosti, přičemž porovnává konvenční technologie mletí na kulovém mlýnu a vysokorychlostního mletí na desintegrátoru.

A. TEORETICKÁ ČÁST

1. Cement

Cement je práškové hydraulické pojivo, které obsahuje jemně rozemletý slínek a případné přísady a příměsi. Po smíchání cementu s vodou vzniká kaše, která tuhne a tvrdne na vzduchu i ve vodě. Zatvrdnutá cementová kaše je stabilní, jak na vzduchu, tak i ve vodě.

Slínek může být portlandský, nebo hlinitanový. Portlandský slínek je zrnitá látka, která obsahuje kalciumsilikáty. Kromě nich obsahuje také kalciumalumináty a kalciumaluminátferity.

Portlandský slínek se vyrábí pálením jemně rozemleté homogenní suroviny s vhodným složením při teplotách nad hranicí slinutí, která je okolo 1450 °C. Obsahuje CaO , SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 . V menších množstvích obsahuje také MgO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , Cr_2O_3 , případně další oxidy. [1][3]

1.1 . Charakteristika portlandského slínku

Základními surovinami pro výrobu slínku jsou vápence a hlíny nebo jíly, které směsí dodávají požadovaný obsah SiO_2 a Al_2O_3 . Ideální je vápenec, který je již těmito sloučeninami prostoupen. Pokud směs požadovaný poměr složek nesplňuje, je třeba ji korigovat např. jemným křemenem (SiO_2), bauxitem (vnesení Al_2O_3), nebo surovinami obsahující oxidy železa (křezové výpalky, Fe rudy, pneumatiky). Vsázka by měla obsahovat 76% až 78% CaCO_3 . Je-li použit vysokoprocentní vápenec ($\text{CaCO}_3 > 78\%$), provádí se korekce surovinou chudou na CaCO_3 obsahující SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 ve vhodném poměru (hlína, zvětralé partie a skrývka z ložiska). Naopak při použití nízkoprocentního vápence ($\text{CaCO}_3 < 76\%$) se koriguje vápencem vysokoprocentním. [6]

1.2. Obsah oxidů ve slínku

Z důvodu širokého využití portlandského cementu a různých požadavků na pevnosti, tuhnutí, tvrdnutí, chemické odolnosti apod. neexistuje univerzální poměr sloučenin ve slínku. Ten se upravuje pomocí modulů, které vznikly na základě dlouhodobých empirických zkušeností a vyjadřují vzájemný poměr mezi hlavními oxidy cementářské suroviny (modul hydraulický, silikátový a hlinitanový).

Obecně však lze říci, že se procentuální zastoupení oxidů pohybuje v těchto mezích:

CaO	61-68 %	MgO	0,5 - 6 %
SiO ₂	22-24 %	SO ₃	0,2 - 1 %
Al ₂ O ₃	4-8 %	Na ₂ O+K ₂ O	0,8 - 1,5 %
Fe ₂ O ₃	2-4 %	TiO ₂	0,1 - 0,5 %
P ₂ O ₅	0,1-0,3 %		

Tab. 1: Procentuální zastoupení oxidů ve slínku

Vysoký obsah CaO naznačuje, že cement bude vykazovat vyšší hodnotu počátečních pevností, vyšší hydratační teplo a sníženou odolnost vůči agresivním vodám.

S rostoucím obsahem SiO₂ klesají počáteční, ale rostou dlouhodobé pevnosti. Kromě toho také přispívá odolností vůči agresivním roztokům.

Zvýšené množství Al₂O₃ zvyšuje dlouhodobé pevnosti, přičemž klesá odolnost vůči agresivním vodám a stupeň mrazuvzdornosti.

Cementy s vyšším obsahem Fe₂O₃ se při nižším obsahu Al₂O₃ chovají jako vysokokřemičité, vyznačují se dobrou odolností zejména proti působení sulfátových vod.

Množství MgO by nemělo překročit 6%, neboť při vyšším množství je zde riziko objemových změn v cementu, resp. v betonu.

Množství SO₃ ve slínku se výrazně zvýší pozdějším přidáním sádrovce jako regulátoru tuhnutí, jelikož je jeho nezbytnou přísadou. Vyšší obsah SO₃ může způsobit nežádoucí objemové změny v důsledku vzniku vyššího podílu vodnatých sulfoaluminátů vápenatých. [4]

Obsah alkalických oxidů Na₂O a K₂O se u portlandského cementu vyjadřuje ekvivalentem Na₂O, který by zde neměl přesahovat hodnotu 0,6% (ekvivalent Na₂O = Na₂O + 0,658* K₂O). Vyšší obsah těchto oxidů může způsobit tzv. alkálievé rozpínání v důsledku alkalicko-křemičité reakce (reakce alkálií a amorfního křemíku z kameniva za přítomnosti vody). To se po několika letech projeví trhlinami, což může časem vést až k rozpadu (roztrhání) betonu. [5]

1.3. Nejdůležitější slínkové minerály

Cementové slínky představují směs různých vápenatých silikátů, aluminátů, feritů a dalších fází, resp. jejich různých tuhých roztoků. Mineralogické složení slínku, tj. přítomnost a vzájemné zastoupení tzv. slínkových minerálů, má zásadní vliv na konečné vlastnosti slínku a

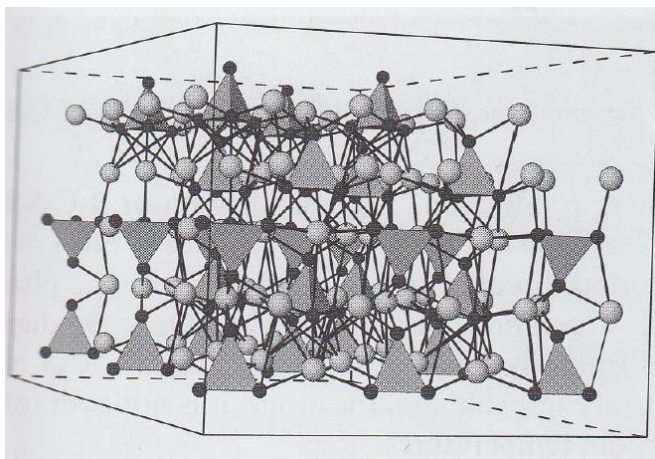
cementu. V portlandském slínku bylo doposud popsáno více než 25 minerálních fází, rozhodující význam pro vlastnosti cementu však mají čtyři hlavní sloučeniny.

- $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (zkráceně označované jako C_3S , resp. trikalciumsilikát, alit)
- $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_2S , resp. dikalciumsilikát, belit)
- $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A , resp. trikalciumaluminát)
- $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF , resp. tetrakalciumaluminoforit, brownmillerit)

[3][4]

1.3.1. Alit (C_3S)

Alit je nejdůležitějším slínkovým minerálem. Jeho základním složením je trikalciumsilikát s příměsí MgO a Al_2O_3 . Jeho zastoupení v portlandském slínku bylo v minulosti kolem hodnoty 60 %, dnes se jeho obsah pohybuje kolem hodnoty 65 % z důvodu dokonalejšího chlazení. Vzniká při teplotách nad 1250°C a v slínku se nachází v nestabilním podchlazeném stavu, protože jeho existenční oblast je v rozmezí teplot $1250 - 1900^\circ\text{C}$. Pod teplotou 1250°C se rozkládá na C_2S (belit) a CaO . Přestože je pod touto teplotou nestálý, rychlým ochlazením ho lze uchovat jako metastabilní fázi, protože v tak krátkém čase k rozkladu nedojde. Má vysokou hydratační rychlost a vyvíjí velké množství hydratačního tepla ($500 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$). Při hydrataci se z alitu uvolňují 3 moly $\text{Ca}(\text{OH})_2$, což způsobuje jeho nízkou odolnost proti agresivnímu prostředí, zejména proti síranovým vodám.



Obr. 1: Krystalová struktura alitu [7]

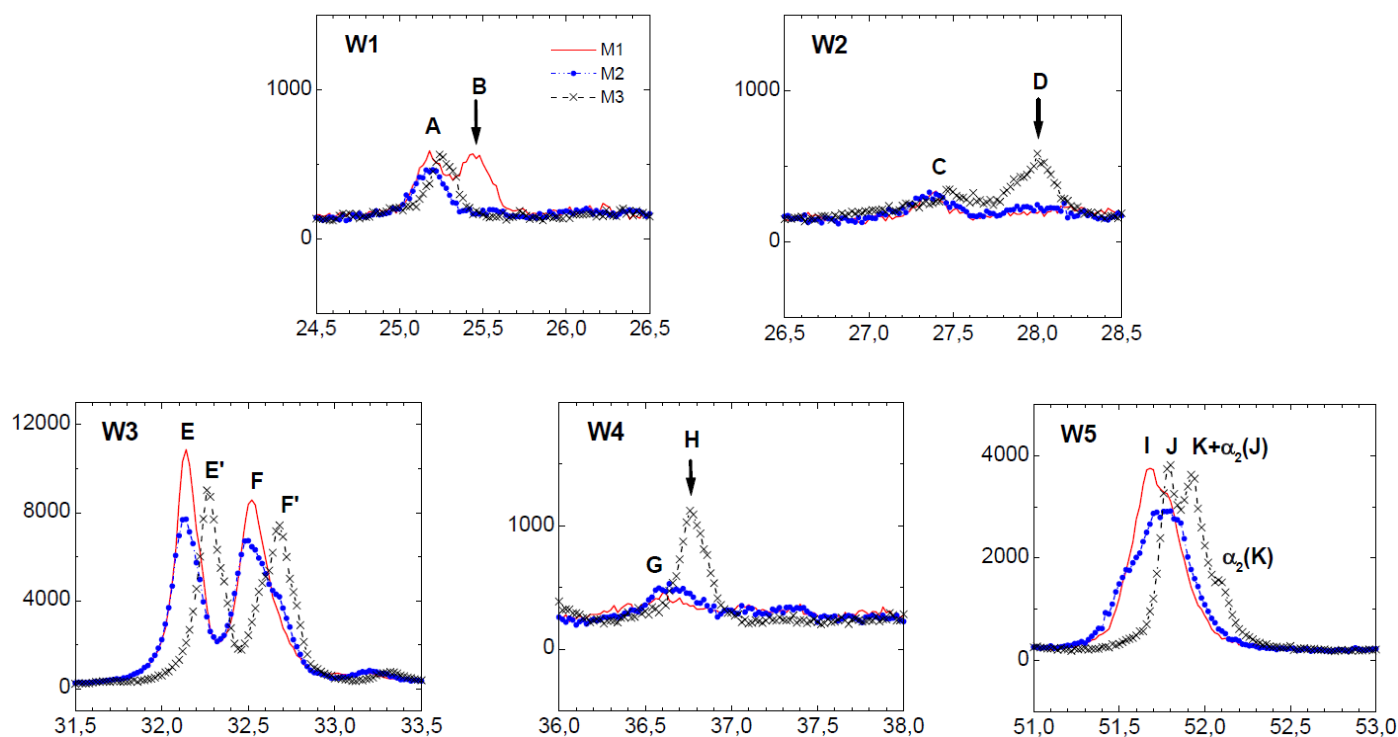
Alit je charakteristický výrazným polymorfizmem, dodnes u něj bylo identifikováno sedm, strukturně navzájem si velmi podobných modifikací, které jsou závislé na teplotě a obsahu nečistot. Tři triklinické (T1, T2, T3), tři monoklinické (M1, M2, M3) a jedna trigonální (R), jejichž teploty rozkladu jsou uvedeny níže.



Modifikace T1 je nejjednodušší a přípravu, neboť vzniká chlazením čisté sloučeniny C_3S . V průmyslových slínkách se alit díky přítomnosti cizích iontů při pokojové teplotě vyskytuje stabilní v modifikacích M1 a M3, zřídka T2.

Rozhodujícími faktory pro stabilizaci modifikací je proces nukleace a krystalizace alitu a obsah oxidů MgO a SO_3 .

Jednotlivé modifikace alitu lze poměrně spolehlivě identifikovat pomocí charakteristických píků v difrakčním záznamu (viz obr. 2)

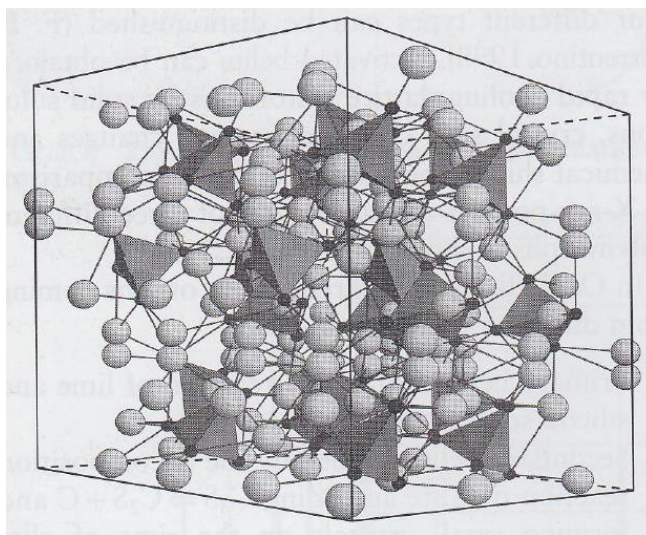


Obr. 2 – Určování modifikací alitu z difraktogramu

Vysoká intenzita nukleace a pomalý, stabilní růst krystalů společně se zvýšeným obsahem MgO stabilizuje při pokojové teplotě polymorf M3. Naopak nízká intenzita nukleace a rychlý, nestabilní růst krystalů vedou ke vzniku stabilní modifikace M1. [27][28][29]

1.3.2. Belit (C_2S)

Druhý nejobsáhlejší materiál v portlandském slínku, v minulosti se jeho obsah pohyboval okolo 25 % kvůli nedokonalému chlazení, v současnosti se díky pokročilé technologii pohybuje okolo 20 %. Tento materiál se vyznačuje nízkými počátečními, za to ale velmi dobrými dlouhodobými pevnostmi. Hydratace probíhá pozvolna s vývinem nízkého hydratačního tepla (250 kJ.kg^{-1}), proto je vhodný pro použití v masivních konstrukcích.

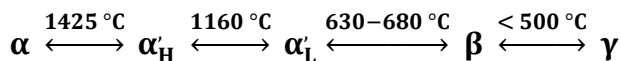


Obr. 3: Krystalová struktura belitu [7]

U belitu se nachází 5 krystalových modifikací:

- α - hexagonální
- α'_H - ortorombická (vysokoteplotní)
- α'_L - ortorombická (nízkoteplotní)
- β - monoklinická
- γ - ortorombická

Při stabilizaci jednotlivých modifikací je důležitý druh a množství vedlejších oxidů, teplota výpalu a rychlost chlazení. Polymorfní transformaci belitu probíhající při chlazení z teplot nad 1400 °C znázorňuje následující schéma.

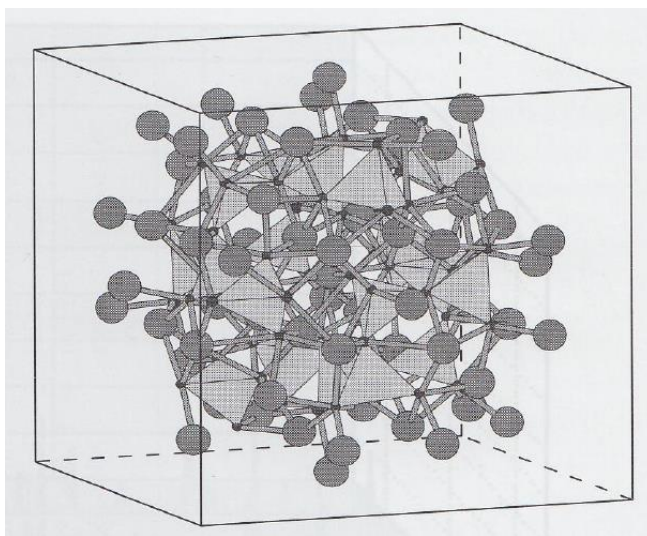


Přeměna β na γ – C_2S je spojená s velkou expanzí. Změna objemu je až 10 % a dochází k rozpadu slínku až na prach, což je nežádoucí z důvodu zvýšené prašnosti. Největším problémem modifikace γ je její nehydrauličnost, této přeměně lze zabránit rychlým chlazením. [3][27][30]

1.3.3. Tricalciumaluminát (C_3A)

Spojovací hmota mezi krystaly alitu a belitu je tvořena zejména aluminátovou a ferrialuminátovou fází. Mezerní hmota představuje obvykle asi 20 - 25 % objemu slínku.

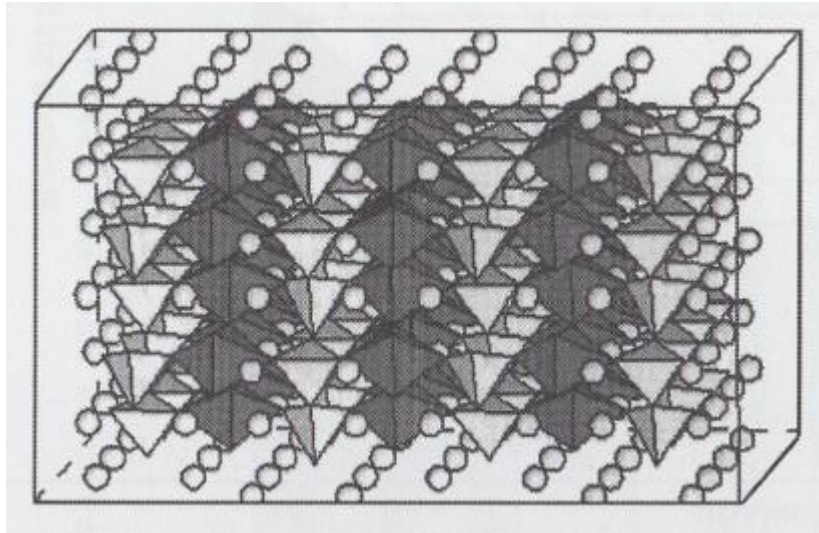
Aluminátová fáze je ve slíncích reprezentována zejména sloučeninou C_3A . Tricalciumaluminát se vyznačuje zvýšenou reaktivností s vodou, rychlým tuhnutím a tvrdnutím, proto se ke slínku při mletí přidává sádrovec jako regulátor tuhnutí, a rychlým vývojem hydratačního tepla. Větší obsah C_3A nepříznivě ovlivňuje odolnost portlandského cementu vůči síranovým vodám a má vliv také na objemové změny cementu. [3][4]



Obr. 4: Krystalová struktura trikalciualuminátu [7]

1.3.4. Tetrakalciumaluminátferrit (C_4AF)

Ferrialuminátová fáze je představována zejména tetrakalciumaluminoferitem – C_4AF . Tato složka bývá v technické praxi často označována přímo jako celit nebo brownmillerit. Vyznačuje se pomalejším růstem pevností a nižším vývinem hydratačního tepla. Zajišťuje objemovou stálost cementu, není odolný vůči agresivnímu prostředí. [3][4][5]



Obr. 5: Krystalová struktura trikalciumaluminátferritu [7]

1.3.5. Vedlejší složky slínku

Kromě hlavních slínkových minerálů obsahuje slínek jako vedlejší složky:

- volné vápno CaO , které je zbytkem nezreagovaného CaO ze směsi surovin nebo vzniká rozpadem C_3S . Obsah volného CaO se pohybuje okolo 2 %, při obsahu větším než 2,5 % hrozí nebezpečí rozpadu slínku v důsledku objemových změn při hydrataci na $Ca(OH)_2$. Obsah volného CaO je označován jako nedopal.
- sklovitá fáze, jejíž obsah se ve slínku pohybuje většinou mezi 5 – 15 % a je závislý na podmínkách a rychlosti chlazení slínku. Po chemické stránce je složena z CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , malého množství MgO a oxidů alkalických kovů. Sklovitá fáze má dobrou odolnost vůči vlivu síranových vod, ale její vyšší podíl zhoršuje melitelnost slínku. [4]

Vlastnost	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Rychlost hydratace	Vysoká	Mírná, ovlivněná rychlostí chlazení a přítomností cizích oxidů ve struktuře	Vysoká, je třeba přidat sádrovec jako regulátor	Nízká
Pevnost	Vysoká počáteční pevnost	Vysoká konečná pevnost	Podporuje vývoj počátečních pevností	Velmi nízká
Hydratační teplo	500 kJ.kg ⁻¹	250 kJ.kg ⁻¹	860 kJ.kg ⁻¹	420 kJ.kg ⁻¹
Zvláštní znaky	Hlavní nositel pevnosti v p-cementu	Pro vývoj pevností je rozhodující modifikace $\alpha' > \beta$	Ovlivňuje síranovou odolnost, vysoký vývin tepla na počátku hydratace	Dodává slínku a cementu typické zbarvení (díky MgO šedozelené)

Tab. 2: Přehled vlastností slínkových minerálů. [3]

2. Mletí cementu

2.1. Teorie mletí

Při drcení jsou tuhé hmotné částice rozpojovány působením vnějších sil, jež přemáhají síly soudržnosti. Při rozpadu větších zrn na menší vznikají nové plochy. Celková plocha povrchu určitého se zrna se zvětšuje tím více, čím více bylo zrno rozemleto.

Spotřeba energie na překonávání soudržnosti jednotlivých částic hmoty je tím větší, čím pevnější, tvrdší a houževnatější je rozpojovaná hmota. Část spotřebované energie vykonává užitečnou práci tím, že překonává molekulární síly a rozpojuje částice horniny. Větší část energie se však spotřebuje na překonávání tření a mění se v energii tepelnou.

Ve skutečnosti nejsou drcena zrna jednotlivá, nýbrž vždy větší nebo menší množství zrn různé velikosti, takže účinek rozpojování se rozděluje na větší počet zrn. Přitom namáhání některých zrn nedosahuje potřebné velikosti, takže nenastává jejich porušení a práce vynaložená na neuskutečněné rozdrncení je tedy ztrátovou. [6]

Ke stanovení velikosti energie potřebné k rozpojení částic a dimenzování strojních částí mlýnů je nezbytné nalezení vztahů mezi spotřebou energie a dosaženým výsledkem rozpojování. Vzhledem k složitosti problematiky určení vnitřních sil a jejich velikosti u reálných materiálů a přes řadu hypotéz pro stanovení potřebného množství rozpojovací práce není problematika determinace velikosti energie řešena uspokojivě.

Přibližné určení velikosti potřebné rozpojovací práce však dovoluje stanovit hypotézy:

2.1.1. Rittingerova hypotéza (povrchová)

Rittingerova hypotéza patří mezi jednu z nejstarších metod a předpokládá, že práce spojená s rozpojováním materiálu je úměrná zvětšení povrchu při samotném procesu rozpojování. Praktické pokusy neprokazují obecnou platnost Rittingerovy hypotézy. Energie potřebná k rozpojování není úměrná pouze nově vzniklému povrchu, ale je nutno vzít v potaz, že určitá část energie se spotřebuje na deformaci částic a na překonávání tření mezi částicemi atd. Tyto energetické ztráty hypotéza nebere v potaz.

Při stanovení hypotézy rozdělíme krychli o hraně „U“ na menší krychle o hraně „u“.
Nově vzniklý povrch je dán:

$$S' = 3 \cdot 2 \left(\frac{U}{u} - 1 \right) \cdot U^2 = 6 \cdot \left(\frac{U}{u} - 1 \right) \cdot U^2 \quad [\text{m}^2]$$

Označíme-li měrnou práci potřebnou pro vytvoření jednotky nově vzniklého povrchu w_r' [J.m⁻²], pak práce pro vytvoření nové plochy:

$$W_R = w_r' \cdot S' = 6 \cdot w_r' \cdot \left(\frac{U}{u} - 1\right) \cdot U^2 \quad [\text{J}]$$

Práce potřebná k rozpojení hmotnostní jednotky materiálu:

$$W_R = \frac{W_r}{\rho \cdot U^3} = \frac{6 \cdot w_r'}{\rho \cdot U} \cdot \left(\frac{U}{u} - 1\right) \quad [\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}]$$

2.1.2. Kickova hypotéza (objemová)

Hypotéza je založena na předpokladu, že deformační práce při rozpojování je rozhodující položkou spotřeby energie (zveřejnění teorie v r. 1885), neuvažuje však ostatní energetické požadavky (práce potřebná na zvětšení povrchu, ztráta třením, apod.). Podle této hypotézy je práce potřebná k rozpojení pevných částic přímo úměrná objemu vstupního materiálu. K odvození základních vztahů se používá Hookův zákon, i když tento platí pro oblast pružných deformací.

Potřebná deformační práce je dána vztahem:

$$W_k = \frac{1}{2} F \cdot \Delta l = \frac{1}{2} F \cdot \frac{F \cdot l}{E \cdot S} = \frac{\sigma^2}{2 \cdot E} \cdot V \quad [\text{J}]$$

Práce potřebná k rozdrčení jednotkového objemu

$$W_k = \frac{\sigma^2}{2 \cdot E} \quad [\text{J} \cdot \text{m}^{-3}]$$

Ani jedna z výše uvedených hypotéz však nevystihuje v plném rozsahu všechny fyzikální děje, které ovlivňují spotřebu energie při rozpojování. Objasňují hlavní principy mechanismu rozpojování a určují zásadní energetické požadavky na rozpojování.

Při praktickém srovnání těchto hypotéz bylo zjištěno, že Rittingerova povrchová teorie vyhovuje drobnému rozpojování (střední a jemné drcení, mletí), při kterém vzniká velký povrch. Kickova objemová teorie dává přesnější výsledky při hrubém rozpojování.

2.1.3. Kick-Standlerova hypotéza

Doplňuje Kickovou hypotézu z pohledu stupně rozpojení. Stupeň rozpojení i je definován poměrem velikosti vstupního zrna U a výstupního zrna u v procesu drcení, resp. poměrem velikosti vstupního středního zrna a výstupního středního zrna, tj. poměr zrna před a po rozpojení.

$$i = \frac{U}{u} = \frac{U_{stř}}{u_{stř}}$$

2.1.4. Bondova hypotéza

Bondova hypotéza (zveřejněna v r. 1952) vychází z předpokladu, že v první fázi rozpojování je energie úměrná objemu tělesa (U^3), v závěru rozpojování je potřebná energie úměrná nově vznikajícímu povrchu (U^2).

$$W = W_D + W_P = k_0 \cdot \sqrt{U^3 \cdot U^2} = k_0 \cdot U^{2,5}$$

Množství práce potřebné pro rozdrcení jednoho zrna při určitém stupni drcení:

$$\text{Kick} - W_K = k_K \cdot U^3 \quad \text{pro malý stupeň drcení}$$

$$\text{Bond} - W_B = k_o \cdot U^{2,5} \quad \text{pro střední stupeň drcení}$$

$$\text{Rittinger} - W_R = k_R \cdot U^2 \quad \text{pro vysoký stupeň drcení}$$

$$\text{Obecně} - W = k_p \cdot U^m \quad \text{kde } m=2-3$$

2.1.5. Obecná diferenciální rovnice rozpojování

Charlesova rovnice rozpojování (zveřejněna v r. 1957) zahrnuje všechny známé teorie a zobecňuje tyto rovnice rozpojování.

Je definována změnou měrné rozpojovací práce w v závislosti na velikosti zrna u , platí:

$$dw = -C \cdot \frac{du}{u^m} \quad \text{w-měrná rozpojovací práce}$$

u -rozměr částic

C -konstanta úměrnosti

m -exponent

Konstanta C charakterizuje pevnost materiálu a obecně vlastnosti rozpojeného materiálu, kdežto exponent m je závislý na druhu dodávané energie (povrchová, deformační apod.). [3] [8]

2.2. Kulové mlýny

Kulových mlýnů se začalo využívat přibližně před 90 lety a kromě cementářství nacházejí uplatnění v řadě dalších oborů. Skládá se z komory, v níž je umístěn mletý materiál spolu s mlecími tělesy.

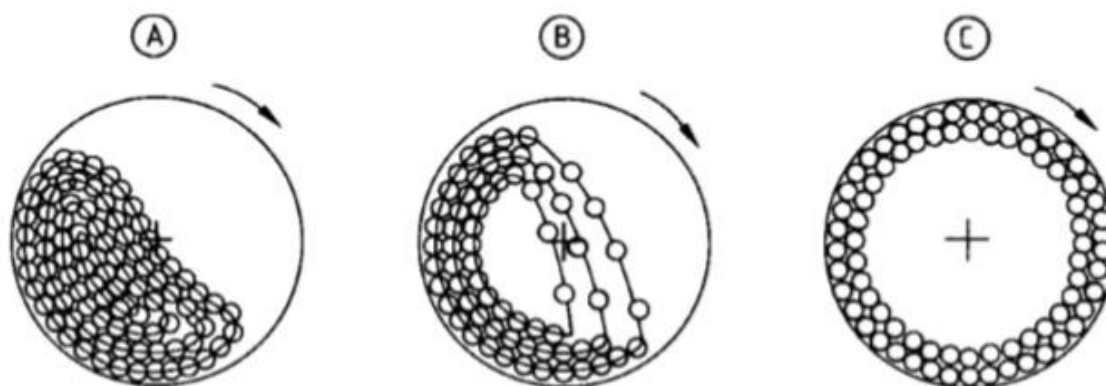
Vnitřní strana pláště i obě čela jsou chráněny vyložení z pancéřových desek zhotovených z legované manganové oceli. Přibližně 2 pětiny vnitřního objemu mlýna jsou zaplněny ocelovými mlecími koulemi. Rozemílaná surovina se přivádí do mlýna jedním ze dvou dutých čepů, z druhého vychází rozemletá surovina, což zajišťuje nepřetržitý provoz.



Obr. 6: Vnitřní prostor kulového mlýna [10]

Mlýn se musí otáčet takovou rychlostí, aby mlecí koule byly vynášeny dostatečně vysoko. Při příliš velkém množství otáček (při překročení tzv. kritické rychlosti) by koule vlivem odstředivých sil vůbec nepadaly a mletí by tak bylo znemožněno. Naopak při nízkých otáčkách by koule nebyly vynášeny dostatečně vysoko, což by mělo na mletí rovněž nepříznivý průběh.

Koule nejvzdálenější od osy bubnu se pohybují nejvyšší rychlostí a působí především úderem. Oproti tomu koule blíž ose bubnu se pohybují pomaleji, kloužou a působí spíše roztíráním.



Obr. 7: Pohyb mlecích těles v kulovém mlýně v závislosti na rychlosti otáčení; B – optimální stav [11]

2.2.1. Mlecí tělesa kulových mlýnů

Vlastnosti materiálu, z něhož se mlecí koule vyrábějí, mají velký vliv na jejich životnost. Vhodným materiálem je manganová ocel, jež je houževnatá a tvárná.

Průměry mlecích koulí závisí především na velikosti zrn přiváděných do kulového mlýna. Čím větší je průměr rozemílaných zrn, tím větší musí být průměr koulí. Při větším průměru koulí se zvýšenou měrou projevuje účinek jejich úderu v okamžiku dopadu. Při jemnějším mletí, kdy je materiál mlet roztíráním mezi jednotlivými koulemi, rozhoduje velikost mlecího povrchu a proto je nutno používat koulí menšího průměru. V praxi se používá průměru 30-100 mm.

Je-li kulový mlýn naplněn koulemi určitého průměru a doplňuje-li se pravidelně dalšími koulemi téhož průměru, utvoří se po jisté době tzv. ustálená náplň. V ustálené náplni jsou koule všech průměrů, od koulí dosud neopotřebovaných až po koule nejmenších průměrů. Při pravidelném doplňování je složení ustálené náplně stejné. [6][8]

2.3. Vysokoenergetické mletí

Výzkum vysokoenergetického (vysokorychlostního) mletí v klasických typech zařízení jako jsou kulové mlýny, vibrační mlýny atd. probíhá v celosvětovém měřítku již zhruba 30 let. Uplatnění vysokoenergetického mletí v klasických zařízeních je v praxi omezeno vysokými energetickými nároky, protože většina těchto zařízení není vhodná pro efektivní a rychlé předávání velkého množství energie upravované látce. Vývoj různých metod mletí probíhal v různých zemích paralelně a prakticky neexistoval žádný organizovaný výzkum mletí jako takového. Stupeň vývoje různých technologií mletí byl rozdílný nejen v různých zemích, ale i v různých průmyslových odvětvích. Tato situace pokračuje i v dnešní době. Pro tuto diplomovou práci byl použit 1 typ vysokorychlostního a 3 typy vysokoenergetických mlýnů. [15][8]

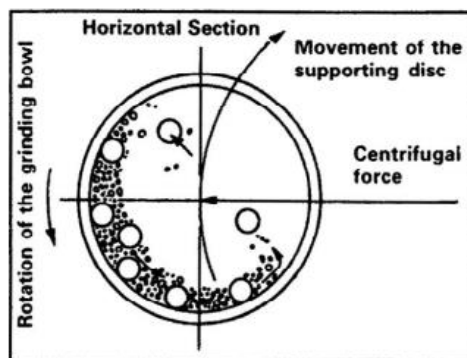
2.3.1. Desintegrátor

Takové zařízení je tvořeno dvěma svislými osami, na nichž jsou umístěny rotory. Na rotorech jsou umístěny věnce kovových kolíků tak, aby věnec jednoho kotouče vždy zapadal mezi věnce kotouče druhého. Každý rotor má samostatný pohon. Materiál přivedený násypkou propadáva středem mlýnu mezi kotouči, které rotují protichůdným směrem vysokou rychlostí 3000 až 5000 otáček za minutu. Zrna narážejí mezi řady kolíků a jsou tak postupně rozemílány na jemné částice. [13][8]

Existuje celá řada typů rotorů, které určuje materiál, velikost, tvar a distribuce kolíků. Nevýhodou desintegrátorů při mletí abrazivních materiálů (cement, skelný recyklát) je rychlé opotřebování kolíků na rotorech. Tomu lze předcházet volbou kvalitnějšího tvrzeného materiálu, jiného typu rotoru, nebo předemletím vstupní suroviny na vyšší měrný povrch.

2.3.2. Vibrační mlýn

Patří do skupiny zařízení s volným uložením mlecích těles, jejichž pohyb není pouze závislý na gravitačních silách. Vibrační mlýn má tvar žlabu, který je zakryt víkem a obsahuje mlecí tělesa (například koule nebo soustavu prstenců) a rozpojovaný materiál. Těleso mlýna je uloženo na dvou soustavách pružin. Válcové pružiny zachycují vertikální síly a plochý pružinový rám zachycuje horizontální síly. Kmitavý pohyb je vyvozen excentricky uloženým závažím na rotujícím hřídeli. Vibrace vyvolávají krouživý pohyb náplně bubnu. Při pohybu náplně dochází k mletí částic rozbíjením mlecími tělesy vlivem smykových sil a současně je intenzivně promícháván zpracováván materiál. Tento typ mlýnů se používá pro suché i mokré mletí a pro velmi jemné mletí na velikost částic až 10 μm . [12]



Obr. 8: Princip mletí v planetovém mlýně [11]

2.3.3. Planetový mlýn

Planetový mlýn vděčí za svůj název planetovému pohybu jeho mlecí tablety. Vzhledem k tomu, že se mlecí tableta a nosný kotouč otáčejí v opačném směru, působí odstředivé síly v opačných směrech. Důsledkem toho je, že jsou mlecí koule vlivem odstředivé síly hnány na stěny třecí tablety, kde způsobuje tření mletého materiálu a mlecích koulí. Následně se mletý materiál spolu s mlecími koulemi volně přesune mlecí tabletou na protější stěnu, kde opět

dochází k vzájemnému tření. Planetové mlýny využívají princip odstředivého zrychlení nikoliv gravitačního, které je využíváno u běžně používaných kulových mlýnů. Zvýšení síly působící na mlecí tělesa je dosaženo působením dvou odstředivých polí. Náplň uvnitř mlecí tablety vykonává dva relativní pohyby, rotační pohyb kolem osy mlýna a planetární pohyb kolem osy tablety. Z výsledků výzkumů vyplývá, že tyto mlýny produkují vysokou mechanickou aktivaci, již po relativně krátké době mletí. V zásadě platí, že je možné získat gravitační zrychlení 50-100 g. Hustota energie v těchto mlýnech je 100-1000 krát vyšší než u běžně používaných mlýnů. [16]

2.3.4. XRD Mlýn McCrone

Tento mlýn byl vyvinut speciálně pro přípravu vzorků pro následnou XRD analýzu. Mlýn je vhodný pro použití v geologii, chemii, mineralogii a vědě o materiálech, kontroly kvality a vývoje a výzkumu. Působením kruhového pohybu mlecí nádoby (1000 – 1500 otáček za minutu) a třením 48 válcových brusných prvků (mlecí tělesa z achátu, oxidu zirkoničitého a korundu) je tento způsob zvláště účinný pro tuto analytickou metodu. Výsledkem je krátká doba mletí téměř bez ztráty vzorku a mimořádně jemná distribuce velikosti částic Krystalová struktura zůstane během mletí téměř zcela zachována, což je předpoklad pro smysluplnou X-ray difrakci. [33]

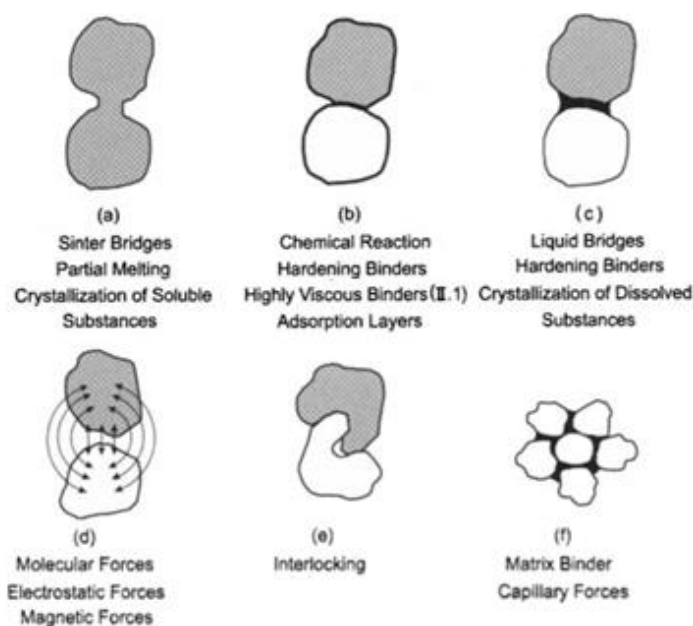
2.4. Mechanická aktivace

Jednou z metod pro vylepšení technologického procesu výroby je mechanická aktivace výchozích surovin spočívající v rozpojování či intenzivním mletí surovin. Při mechanické aktivaci pevných látek vlivem intenzivního mletí působí na částičky jak plastická, tak i elastická deformace za současného vytváření dotykové oblasti namáhání. Tento typ uvolněné oblasti namáhání závisí na povaze skutečné struktury, geometrii a množství mletých částic. Dále závisí na intenzivním teple z fragmentace zrn, chemické reakci nebo na přeměnách fází, ke kterým může docházet při intenzivním mletí. Část rozptýlené energie je držena pevnou látkou ve formě tzv. přebytečné energie, jež může sloužit jako zdroj aktivace pevných částic. [31]

Byla publikována řada experimentů popisující mechanickou aktivaci portlandského cementu a vztahy mezi jemností cementu a jeho hydratační kinetikou a mechanických vlastnostech na ztvrdlé pastě. Např. v jednom z těchto experimentů (Sekulic) byly testovány vlastnosti cementů s přísadami (popílek, vysokopecní struska, tufy) mechanickou aktivací ve vibračním mlýně s prstenci, přičemž ve všech případech bylo pozorováno zlepšení fyzikálně-chemických a mechanických vlastností cementu. [32]

3. Aglomerace

Aglomerace je definována jako utváření větších částí hmoty z pevných částic jejich spojováním dohromady. Jako základní fyzikální jev je aglomerace přítomna od zformování prvních pevných částic. Mechanismus vazeb mezi částicemi zajišťuje stabilitu mezi vlhkou a suchou půdou (často pod vlivem vysokých tlaků a teplot) při formování hornin. Pískovec je nejnázřejší rozpoznatelný „aglomerát“. Přesto je aglomerace jako vědní obor známá pouze přibližně 60 let.



Obr. 9: Mechanismy vazeb zodpovědné za aglomeraci [17]

3.1. Mechanismy vazeb

Rozlišujeme několik typů aglomerace, jejichž základním rozlišovacím znakem je právě mechanismus vazeb. Existuje celá řada mechanismů (viz obr. 8), ale v této práci jsou zmíněny pouze mechanismy přítomny během mletí.

3.1.1. Van-der-Waalsovy síly

Slabé interakce působící mezi libovolnými molekulami popřípadě atomy. Jejich velikost roste díky elektrické polarizaci v částicích. Jejich velikost závisí na vzájemné vzdálenosti, limitní

vzdálenost pro Van-derWaalsovy síly je 100 nm, což je vysoká vzdálenost v porovnání s chemickými vazbami. [17]

3.1.2. Elektrostatické síly

Na povrchu nabitých částic vzniká elektrostatické pole. Síla tohoto pole se rychle zmenšuje se vzdáleností od povrchu a je brzy zanedbatelná. Může však na molekulách vytvořit dipól. Velikost a polarita nábojů závisí na tlaku, rychlosti dotyku a oddělování nebo tření, relativní vlhkosti, typu ploch a druhu materiálu. Při zvyšování tlaku nebo rychlosti dotyku a oddělování nebo tření dvou materiálů se napětí elektrostatického náboje zvyšuje a dochází ke zvýšení počtu a zvětšení velikosti aglomerátů. [11][17]

3.1.3. Volné chemické (valenční) vazby

Při rozmělnování (mletí) jsou vazby mezi atomy přerušeny a molekuly nově vzniklých povrchů nemají zaplněny valenční vrstvy. Za běžných podmínek tyto atomy rychle vytvoří vazby s volnými radikály z okolního prostředí, jsou však případy, kdy je nárůst měrného povrchu tak vysoký, že bezprostřední okolí je příliš malé k tomu, aby poskytlo volné radikály všem valencím. V takových případech může dojít k tomu, že atomy s nezaplňenou valenční vrstvou tvoří vazby mezi sebou. [17]

3.1.4. Suché slínování

Slínování je proces, kterým se samovolně zpevňují disperzní látky za zvýšené teploty. Obvykle je doprovázeno objemovou kontrakcí a zhutňováním. Vzniká tak polykrystalická hmota, v níž jsou původní částice navzájem pevně spojeny. Slínování může probíhat v pevném stavu nebo účinkem taveniny. Slínování je v podstatě procesem fyzikálním, který není chemickými ději podmíněn. Příčinou mechanismu slínování je snaha systému zmenšit svůj měrný povrch. Tento proces lze přirovnat ke splývání kapek vody na skleněné podložce účinkem povrchového napětí. Nejdříve se utvoří spojovací krček, který se postupně rozšiřuje, až obě kapky utvoří kapku jedinou. Tento děj probíhá rychle, protože nízká viskozita umožní rychlou deformaci kapek. Pevné částice je nutno nejdříve zahřát na tak vysoké teploty, aby se staly schopnými deformace a i pak probíhá spojování částic velmi pomalu a neúplně. Slínování čistých látek nastává již pod teplotou tání, částečné roztavení pevné látky není tedy podmínkou. V tomto případě hovoříme o tzv. „suchém“ slínování, na rozdíl od slínování způsobeného účinkem taveniny tzv. „mokřím“ slínování. [12]

3.2. Proces aglomerace během mletí

Působením mlecího média ve mlýně se částice nejen rozdělí, ale jsou taky prudce stlačovány. Tato skutečnost vede k elektrostatickému nabíjení povrchu částic opačnými náboji.

Čím větší je požadovaná jemnost mletí, tím větší je riziko nežádoucích jevů vyvolaných povrchovým nabitím částic. Mezi tyto jevy se řadí aglomerace částic ve větší shluky, která brání dosažení požadované jemnosti mletí, nebo pokrývání vnitřního pláště či obalování mlecích těles nabitými částicemi, což také drasticky snižuje efektivnost mlecího procesu. Rozsah aglomerace závisí na:

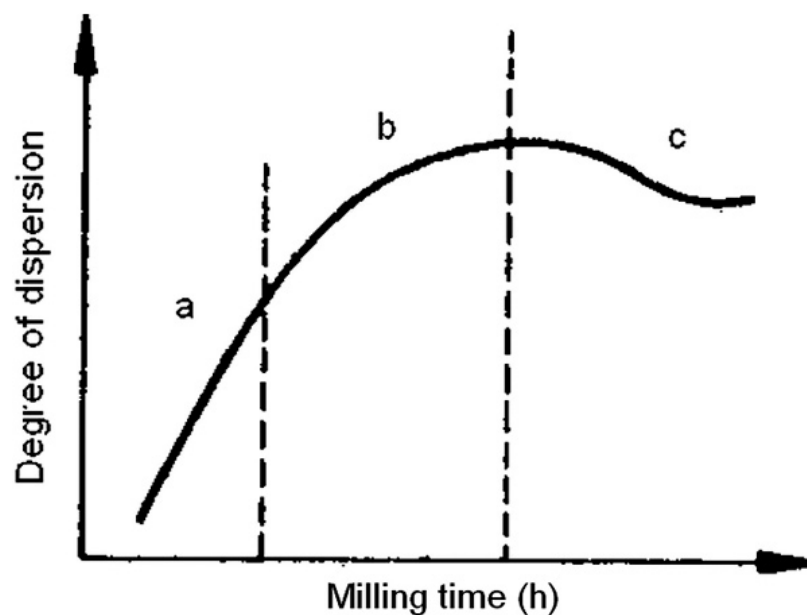
- Jemnosti částic cementu.
- Operační parametry mlýna.
- Efektivita a roztřídění mlecího média.
- Pracovní podmínky uvnitř mlýna (vlhkost, teplota, ventilace, stav vnitřního ochranného plátování, atd.) [14]

Důkladné pozorování tohoto jevu prokázalo, že mohou být jasně rozlišeny 3 fáze:

- **Rittingerova fáze** - interakce mezi částicemi mohou být zanedbány a množství přidané energie je přibližně úměrné nárůstu měrného povrchu (viz obr. č. 9. - a).
- **Agregační fáze** - množství přidané energie již není úměrné nárůstu měrného povrchu kvůli interakcím mezi částicemi (agregace). Měrný povrch přesto viditelně narůstá (viz obr. č. 9. - b). Částice drží na sobě, což probíhá bez strukturálních změn v důsledku Van der Waalsových sil rozsahu $0,04-0,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Tyto shluky mohou být rozrušeny lehkým mechanickým zásahem.
- **Aglomerační fáze** - měrný povrch začíná klesat (viz obr. č. 9. - c) v důsledku dalších interakcí mezi částicemi (aglomerace). Zde jsou částice spojeny chemickými vazbami v rozsahu $40 - 400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ a oddělení se stává nemožným.

Tvoření, praskání a rozdělování povrchových vazeb charakteristické pro interakce mezi částicemi při vysokoenergetickém mletí, může být podle mnoha autorů shrnuto následně. Po relativně krátkém úseku mletí na relativně nízkou jemnost může soudržnost částic při sobě nastat vlivem Van der Waalsových adhezních sil. Vzdálenost mezi částicemi a počet kontaktů hrají důležitou roli ve vzhledu adheze. V reálném polydisperzním systému přítomnost velmi jemných částic spolu s relativně hrubými částicemi značně navýší tvorbu agregátů, což způsobuje tendence

k agregaci v mletých produktech, které mají široké rozpětí velikostí částic. Plastická deformace v kontaktních bodech navyšuje kromě oblasti adhezních sil také pevnost, kompaktnost a odolnost proti mechanickým účinkům částicím aglomerátu. [8]

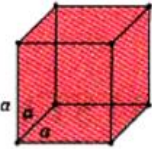
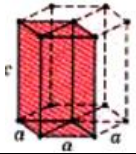
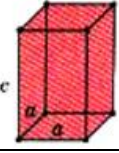
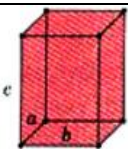
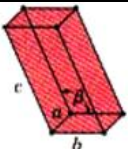


Obr. 10: Interakce částic v průběhu času během mletí [8]

4. Rentgenová difrakční analýza

4.1. Krystalografie

Krystal je periodická řada atomů uspořádaných ve třech dimenzích. Opakující se motiv je uvažován jako elementární buňka, jejíž objem a tvar je určen vzdálenostmi a , b , c , které představují délky hran buňky a úhly α , β , γ , které představují úhly mezi hranami buňky. Pomocí těchto parametrů můžeme definovat 7 krystalových soustav: [20]

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)		$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
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)		$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \beta \neq 90^\circ$
Trojklonná (Triklinická)		$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

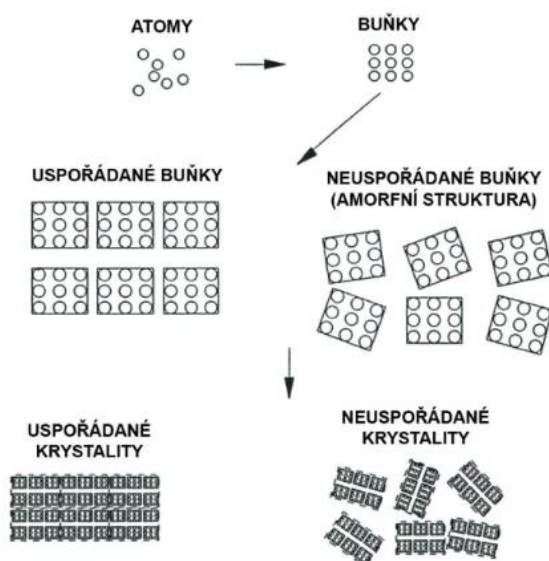
Tab. 3: Základní krystalové soustavy [21]

4.1.1. Millerovy indexy

Při popisu krystalické mřížky je třeba znát roviny a směry uspořádání atomů. Tyto jsou důležité pro určování orientace krystalu. Každý krystal obsahuje soubor rovnoběžných, v různých směrech přeložených mřížkových krystalických rovin. Roviny rovnoběžné a stejně od sebe vzdálené jsou rovnocennými rovinami a jsou identifikovány Millerova indexu. Jedná se o celistvé čísla bez společného dělitele označované jako "h, k, l". Millerovy indexy jednoznačně popisují orientaci krystalografické roviny vůči krystalografické osám x, y, z. Indexy h, k, l jsou nesoudělná čísla, jejichž převrácené hodnoty odpovídají poměrným úsekem, které vytíná příslušná rovina na krystalografických osách. Mezirovinná vzdálenost těchto rovin se označuje malým písmenem "d" a podle potřeby může být doplněna Millerovým indexem " $d_{h,k,l}$ ". [34]

4.1.2. Krystalit

Představa krystalu jako pevné látky, v níž jsou stavební prvky pravidelně uspořádány v opakujícím se vzoru, který se zachovává na velké vzdálenosti, je často značně vzdálená realitě. Krystalit představuje určitý počet buněk krystalové struktury navzájem systematicky spojených vazbami a tvořící koherentně difrakující doménu. Jedná se o část hmoty souvislou s pravidelnou strukturou. V ideálních případech je krystal tvořen jedním krystalitem. Uspořádání krystalitů může být vrstevnaté, mozaikovitě nebo i téměř náhodné (obr. 11). [26]



Obr. 11: Uspořádání struktury pevných látek [26]

4.2. RTG záření

RTG záření bylo objeveno W. C. Röntgenem v roce 1895, což vedlo k jeho 3 hlavním využitím:

- RTG radiografie je využívána pro pořizování snímků světlem neprostupných materiálů. Zakládá na vztahu mezi hustotou materiálu a absorpcí RTG paprsků. Uplatnění se nachází v řadě lékařských a průmyslových oborů.
- RTG krystalografie zakládá na vztahu záření/částice k získávání informací o struktuře krystalických minerálů.
- RTG fluorescenční spektrometrie využívá sekundárního záření, které je vyzařováno materiály po vystavení vysokoenergetickému zdroji RTG záření. Je využívána především k určení specifických prvků v materiálu. [19]

4.3. Využití RTG difrakční analýzy (XRD analýzy)

Nejrozšířenější využití XRD analýzy je identifikace krystalických sloučenin pomocí jejich difrakčního vzoru. Níže je uvedeno několik specifických možností využití:

- Identifikace jedno-fázových materiálů – minerálů, chemických sloučenin, keramiky a jiných technických materiálů
- Identifikace vícefázových materiálů v krystalických směsích (např. horniny)
- Určení krystalické struktury identifikovaných materiálů
- Identifikace a analýza struktury jílových minerálů
- Rozpoznávání amorfních materiálů v částečně krystalických směsích [19]

4.4. Interakce RTG záření s hmotou

Interakce RTG záření s hmotou vyvolává řadu procesů, které lze zhruba rozdělit do tří hlavních skupin:

- Procesy, při nichž jsou změny hybností fotonů rtg záření doprovázeny snížením jejich energie – tzv. Comptonův jev, vyvolaný rozptylem fotonů na volných elektronech.
- Pohlcení fotonu atomem, kdy energie fotonu je předána elektronu v hluboké slupce atomového obalu. Elektron se uvolní a tím se zvětší počet volných elektronů v látce a pozorujeme tzv. fotovodivost. Na uvolněné místo v hluboké slupce přejde elektron z vyšší

slupky a jeho přebytek energie se uvolní ve formě fotonu rtg záření (tzv. rtg fluorescence).

- Pružný rozptyl, kdy energie a vlnová délka rozptýlených fotonů je stejná jako dopadající. Dopadající fotony rozkmitají elektrony ve vnějších slupkách atomů a ty se stávají zdrojem elektromagnetického záření, které má stejnou vlnovou délku jako dopadající záření (Thomsonův rozptyl na volném elektronu).

Pro difrakci je podstatný poslední z výše uvedených procesů – tzv. pružný rozptyl, z jehož povahy vyplývá, že je to záležitost elektronů vnějších slupek. [22]

4.5. RTG difrakce na polykrystalických a práškových materiálech:

Měřený materiál musí být ve formě jemně namletého prášku o velikosti částice $< 10 \mu\text{m}$. Vzhledem k dnešní vysoké úrovni automatizace je příprava vzorku nejkritičtějším faktorem ovlivňujícím kvalitu výstupních dat.

Pro analýzu je nutný koherentní paprsek monochromatického RTG záření známé vlnové délky. Anoda z čistého kovu (většinou z mědi) umístěna ve vakuové trubici je zasažena proudem elektronů o vysoké energii, čímž vznikají rentgenové paprsky. Interakcí těchto paprsků se vzorkem vznikají sekundární paprsky RTG záření (ve formě kuželů), odvislé od vzdáleností mezi rovinami krystalické mřížky v měřeném materiálu, což lze matematicky vyjádřit pomocí Braggova zákona: [19]

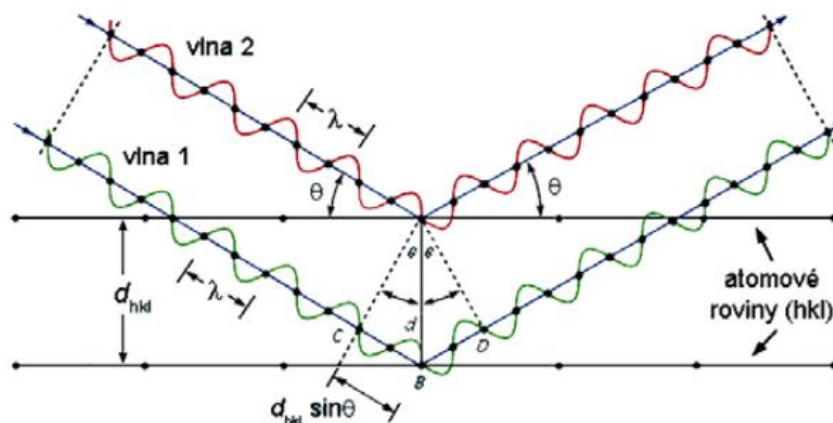
$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

kde: n je celé číslo

λ je vlnová délka RTG záření

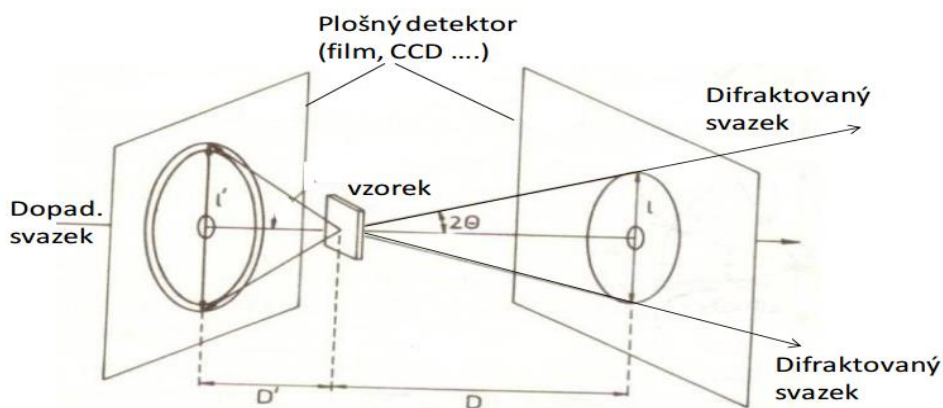
d je vzdálenost mezi rovinami krystalické mřížky

θ je difrakční úhel

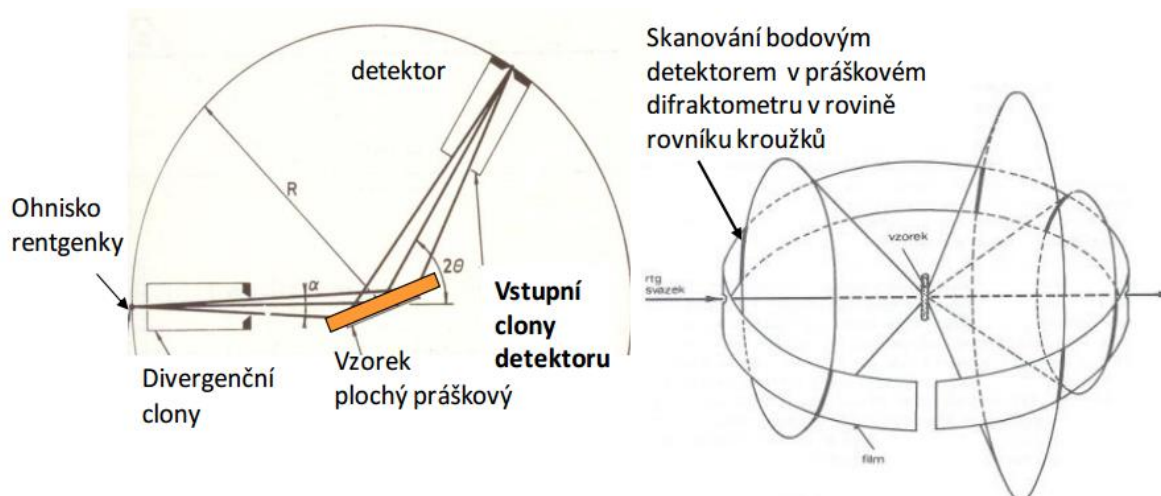


Obr. 12: Grafické znázornění Braggova zákona [18]

Jestliže difraktované svazky od atomových rovin ve vzorku leží na plášti kužele, pak na plošném detektoru záření (rtg film, CCD kamera, desky z paměťových luminoforů desky...) budou difrakčním obrazem atomových rovin tzv. Debyeovy kroužky - průsečíky difrakčních kuželů s rovinou detektoru. Vznik Debyeogramu je ilustrován na obr. č. 12. Difraktogram pro polykrystalické práškové vzorky – tzv. Debyeogram, zaznamenaný na plošném zobrazovacím zařízení (rtg film, CCD kamera, desky z paměťových luminoforů...) je pak soustava soustředných kroužků (obr. 12). Nejběžnější uspořádání difrakčního experimentu je práškový difraktometr s bodovým detektorem, skenující difrakční kroužky v rovině „rovníku“, (obr. 13.) [22]



Obr. 13: Vznik rtg difraktogramu - Debyeogramu při detekci na plošný detektor [22]



Obr. 14: Schéma práškového difraktometru [22]

Výstupem z práškového difraktometru je pak difraktogram (záznam difrakční intenzity v závislosti na d nebo θ), který obsahuje difrakční maxim (linie) různé šířky. Nejběžnějším způsobem pro určení rozšíření píku je stanovení šířky píku v polovině jeho výšky. Pro tuto hodnotu se používá zkratka FWHM (full width of half maximum), v češtině je zaveden nepřesný ekvivalent „pološířka“. [26]

4.5.1. Difrakce na nedokonalých strukturách

Různé poruchy krystalové struktury mají své specifické projevy na difrakčním obrazu. Poruchy krystalové struktury v důsledku příměsí, nehomogenit složení, mechanické deformace atd. způsobí deformaci atomových rovin a určitý rozptyl vzdáleností atomových rovin. To se samozřejmě projeví i v rozptylu difrakčních úhlů $\Delta\theta$ a dojde k rozšíření difrakčních linií. Rozšíření difrakčních linií charakterizujeme pomocí pološířky. Z té lze vypočítat míru deformace struktury, tzv. strain (mikropnutí) pomocí vztahu mezi pološířkou difrakční linie a mírou deformace struktury $\Delta d_{hkl}/d_{hkl}$: [22]

$$B = 4 * \frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} * \operatorname{tg} \theta$$

Jak plyne ze vztahu, s rostoucím difrakčním úhlem prudce roste rozšíření difrakčních linií v důsledku strain, které tak nejvíce postihuje zadní reflexe (u vyšších úhlů θ). Podobný efekt na

rozšíření profilů difrakčních linií mají i malé rozměry krystalitů pod 500 nm Pomocí Scherrerovy rovnice lze odhadnout velikost krystalitů L z pološířky difrakční linie (β): [22]

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\cos \theta \cdot \beta}$$

Kde K je konstanta závislá na tvaru krystalitů (0.89 pro sférické a 0.94 pro krychlové krystality, pro odhad obvykle počítáme s hodnotou 1.0), λ vyjadřuje vlnovou délku záření, L je rozměr krystalitu ve směru kolmém k difraktující rovině. Z rovnice plyne, že velikost krystalitů je nepřímo úměrná rozšíření píků. Rozšíření v důsledku nanorozměrů krystalitů také roste s difrakčním úhlem, avšak pomaleji, než v případě strain a silně rozšiřuje i přední difrakční linie. Protože malý rozměr krystalitů i mikropnutí vedou k rozšíření difrakčních profilů, je obtížné tyto dva efekty oddělit, jakkoliv oba typy rozšíření vykazují odlišnou závislost na difrakčním úhlu. Obecně lze zhruba říci, že nanokrystality rozšiřují reflexe již od malých úhlů θ , zatímco strain (tj. rozptyl hodnot mezirovinových vzdáleností Δd) vede k podstatnému rozšíření u vyšších difrakčních úhlů. Přesnou analýzou profilů difrakčních linií a separací efektů pnutí a rozměru částic se zabývá celé jedno odvětví RTG práškové difrakce. [22]

Nedokonalost měřícího zařízení – tzv. přístrojové rozšíření, je nezávislé na vzorku a proto je pro jeho stanovení nutné změřit standart s tak velkými krystality, aby byl jejich vliv na profil píku zanedbatelný. Potom je nutná korekce pološířek odečtením přístrojového rozšíření; výsledné pološířky píků (β) se určí odečtením pološířky standardu (b) od pološířky měřeného vzorku (B) podle následující rovnice: [27]

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$$

Opětovným vložení upravené pološířky do Scherrerovy rovnice dojde k výpočtu výsledné velikosti krystalitů.

4.5.2. Williamson-Hallův graf

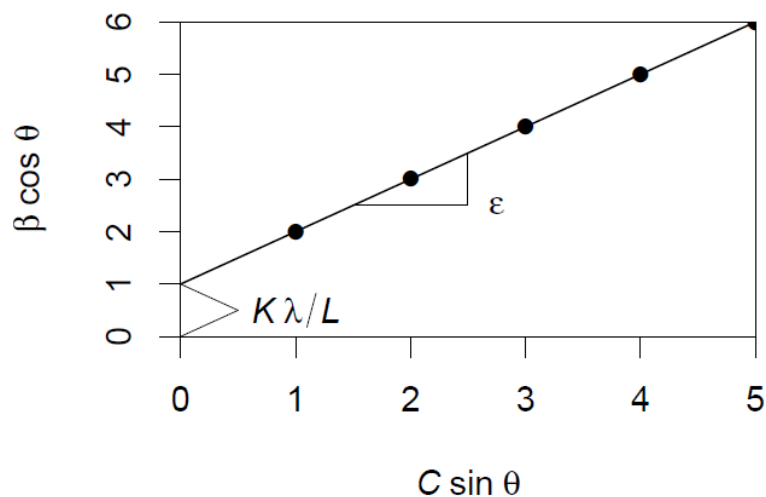
Při výpočtu velikosti krystalitů bylo ověřeno, že výpočet pouze Scherrerovou rovnicí přináší rozdílné výsledky ve srovnání s metodami, kdy byl strain krystalové mřížky zohledněn. Použití Williamson-Hallových modelů přineslo hodnověrnější a srovnatelné výsledky. [23]

Williamson-Hallův graf vychází ze zásady, že se rovnice pro výpočet rozšíření vlivem velikosti krystalitu β_L , a rozšíření způsobené vyšší hodnoty strain β_c , s ohledem na Braggův úhel θ , liší:

$$\beta = \beta_c + \beta_L = C\epsilon \tan \theta + \frac{K\lambda}{L \cos \theta}$$

C je konstanta, pro jejíž vyjádření se pracuje s hodnotou 4 nebo 5, v závislosti na charakteru strain. Po jednoduchém upravení rovnice dostaneme:

$$\beta \cos \theta = C\epsilon \sin \theta + \frac{K\lambda}{L}$$



Obr. 15: Williamson-hallův graf. [23]

Williamson –Hallův graf zobrazuje závislost $\beta \cos \theta$ na $C \sin \theta$. Jednotlivé body představují samostatné reflexe. Rovnice jimi proložené přímky odpovídá tvaru funkce:

$$y = ax + b$$

Pokud je za y dosazeno $\beta \cos \theta$ a za x je dosazeno $C \sin \theta$, potom a vyjadřuje hodnotu strain (sklon ϵ) a b vyjadřuje velikost krystalitu (vzdálenosti od počátku $\frac{K\lambda}{L}$). [22]

4.5.3. Rietveldova metoda

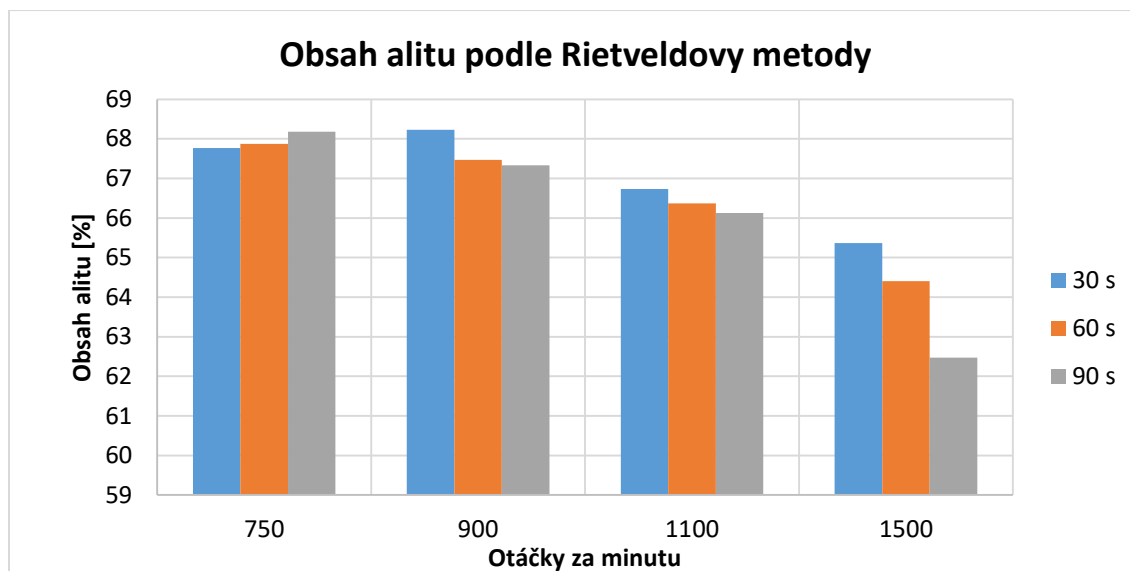
Informace o krystalové struktuře jsou obsaženy jak v polohách linií (mřížkové parametry, centrování mřížky), tak i prostřednictvím strukturních faktorů v jejich intenzitách. Výslednou intenzitu ovšem ovlivňují i absorpce a přednostní orientace krystalů a další faktory (rozlišení použitého difraktometru, vlnová délka rentgenového záření, geometrie experimentu apod.). Rietveldova metoda neumožňuje vyřešit strukturu látky bez potřebných informací. Je třeba zadat tzv. strukturní model, který obsahuje mřížkové parametry (a , b , c , α , β , γ), prostorovou grupu, polohu atomů v mřížce, vlnovou délku a typ použitého záření a parametry experimentu (např. použití monochromátoru). Tato metoda díky separaci překrývajících se píků umožňuje analýzu vícefázového vzorku, kvantitativní zastoupení jednotlivých struktur a vypřesnění jejich mřížkových parametrů. [24]

4.6. Přednostní orientace

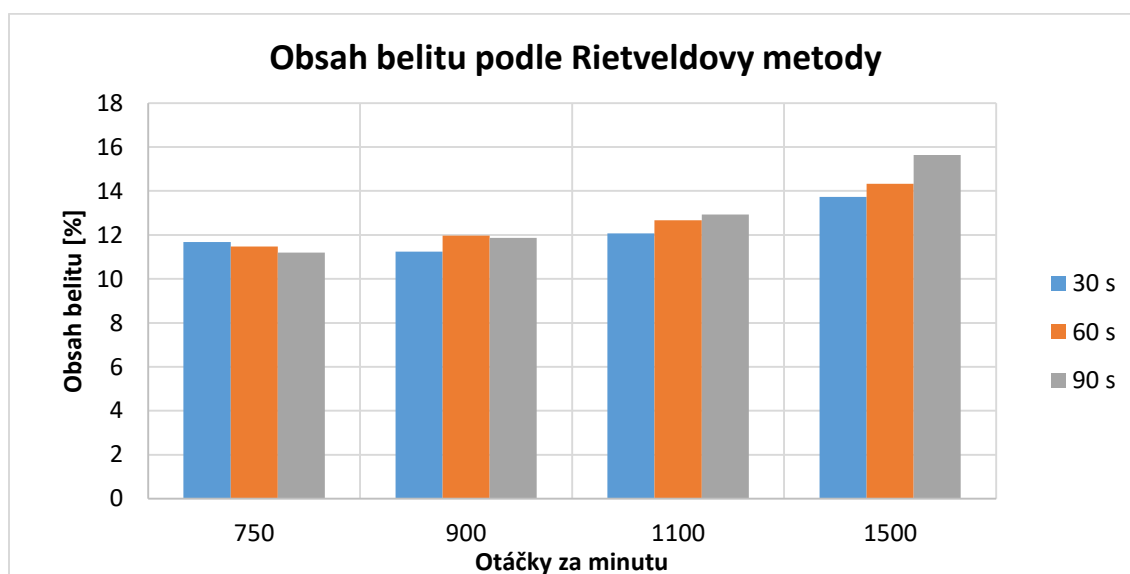
V ideálním polykrystalu jsou krystality orientované do všech směrů se stejnou pravděpodobností a všechny roviny hkl, které svírají úhel θ s dopadajícím svazkem mají své normály souvisle vyplňující plášť kužele. Zcela náhodná orientace může nastat pouze v případě, kdy je tvar částic kulový. V reálných případech je v polykrystalickém vzorku vždy přednostní orientace. V takovém případě normály rovin hkl splňujících Braggovu podmínku už nevyplňují spojitě plášť kužele, ale pouze některé směry. Důsledkem toho je, že místo spojitého Debyeova kroužku dostáváme na tomto kroužku pouze určité segmenty, jejichž šířka odpovídá stupni uspořádání krystalitů. Naměřené intenzity bývají vlivem přednostní orientace nepřesné, řešení tohoto problému závisí na požadované přesnosti měření. Při rutinních procedurách může být ignorován, avšak v případech, kdy je požadována kvantitativní analýza nebo při vypřesňování Rietveldovou metodou je nutná korekce intenzity ovlivněné vlivem přednostní orientace. [22][25]

4.6.1. Vliv odlišných parametrů mletí slínku na výsledky Rietveldovy kvantifikace

Na toto téma byl proveden experiment (Witzke, T.) mletím cementu na vysokorychlostním mlýně Herzog, kdy byly použity 4 režimy otáček (750, 900, 1100 a 1500 otáček za minutu) a při každém režimu 3 odlišné doby mletí (30, 60 a 90 sekund).



Obr. 16: Graf závislosti různých parametrů mletí na obsah alitu dle Rietveldovy metody



Obr. 17: Graf závislosti různých parametrů mletí na obsah belitu dle Rietveldovy metody

Z obr. 16 a 17 lze pozorovat, že obsah alitu s rostoucími otáčkami i dobou mletí klesá, zatímco obsah belitu roste. Pouze při mletí na 750 otáček za minutu je tento trend opačný.

Ve skutečnosti se obsah minerálů v cementu nemění, mění se však jejich přednostní orientace, a tento faktor nebyl při výpočtu Rietveldovou metodou zohledněn. [35]

4.6.2. March-Dollasův parametr

March-Dollasova funkce slouží k určení míry přednostní orientace krystalů ve vzorku, je definována jako:

$$P_k = (G^2 \cos^2 \alpha + (\frac{1}{G}) \cos^2 \alpha)^{-3/2}$$

G...parametr přednostní orientace.(1 – zcela náhodně orientované krystaly, 0 – zcela přednostně orientované krystaly)

α ...úhel náklonu přednostně orientované roviny

P_k ...funkce přednostní orientace

Parametr přednostní orientace G používají softwarové programy k výpočtu míry přednostní orientace. Je-li jeho hodnota menší než 1, je krystal v dané rovině štěpnosti přednostně orientován. Se zvětšováním parametru se přednostní orientace postupně vytrácí, až k hodnotě 1, kdy je krystal orientován zcela náhodě.

B. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

1. Cíle práce

Cílem práce bylo zkoumání využití různých technologií vysokoenergetického mletí portlandského cementu a vliv různých postupů na jeho výsledné vlastnosti.

V první části bude pomocí XRD analýzy pozorováno, jaký mají odlišné technologie vliv na krystalinitu jednotlivých minerálů ve slínku, zejména alitu a belitu a vlivy při kvantifikaci. Rovněž bude pozorován vliv na štěpnost a tvar zrn pomocí měření měrného povrchu, REM a laserové granulometrie.

Druhá část sleduje vliv doby odležení namletého cementu na výsledné fyzikálně-mechanické vlastnosti zkušebních těles. Tento vliv je posuzován u konvenčního i u vysokorychlostního mletí portlandského cementu.

2. Metodika a postup práce

Experimentální část diplomové práce byla rozdělena do dvou hlavních etap:

2.1. Etapa 1 – Krystalinita a štěpnost slínkových minerálů

V této etapě byly sledovány vlivy různých technologií mletí na krystalinitu a štěpnost slínkových minerálů v portlandském cementu. Odlišně mletý cement byl poté analyzován měřením měrného povrchu, XRD a REM.

Z výsledků XRD analýzy byly pomocí softwaru počítány velikosti krystalitů a míra přednostní orientace.

Navzdory cílům práce byl vyhodnocován pouze slínkový minerál alit, protože cement namletý z hranického slínku byl silně alitický (viz tab. 6) a pozorování krystalinity ostatních minerálů v tak malém zastoupení by bylo velice obtížné.

2.1.1. Příprava vstupního cementu

Byl odebrán portlandský slínek s Hranic a energosádrovec pregips z Prechezy Přerov. Slínek byl před samotným mletím podrcen v čelistovém drtiči na 4 mm. Energosádrovec pregips je dodáván s určitým obsahem vlhkosti, proto musel být před zhomogenizováním se slínkem vysušen. Sušení probíhalo v sušárně Binder C 170 při teplotě 40 °C po dobu 30 min.

Portlandský cement je složen z 95 % slínku a 5 % sádrovce, stejný poměr byl tedy použit i v této práci. Mletí probíhalo v laboratorním kulovém mlýně Brio Hranice OM 20f. V mlecím prostoru by se nemělo mlet více než 10 kg materiálu, v tomto případě mletí probíhalo po 7,5 kg (7125 g slínku a 375 g sádrovce). Cílem bylo získat portlandský cement o měrném povrchu 400 m²kg⁻¹.

Na pomletém cementu byla stanovena jeho hustota. Měření probíhalo na heliovém pyknometru s velice vysokou přesností.

2.1.2. Vysokoenergetické mletí cementu

Následně byl cement mlet v laboratorních mlýnech (planetový mlýn, vibrační mlýn, McCrone). V planetovém mlýně byl mlet rychlostí 400 otáček za minutu po dobu 80 min, přičemž byly odebírány vzorky v časech 1, 3, 5, 10, 20, 40, 60 a 80 min. Mletí probíhalo nejprve s mlecími tělesy o velikosti 10 mm (navážka cementu 300 g), poté s tělesy o velikosti 20 mm (navážka cementu 100 g). Hmotnost cementu v mlecí tabletě vycházela z objemového procenta

zaplnění, které v případě 10mm mlecích těles tvořilo asi 1/3 tablety, v případě 20mm mlecích těles přibližně 2/3 tablety.

Mletí ve vibračním mlýně probíhalo opět po dobu 80 min a stejně jako v předchozím případě byly odebírány vzorky cementu v časech 1, 3, 5, 10, 20, 40, 60 a 80 min.

Mletí v planetovém a vibračním mlýně probíhalo suchým i mokřým způsobem, v případě mokrého mletí byl použit aceton.

Poslední sada vzorků byla připravena pomocí mlýnu McCrone. Doba mletí byla 80 min, vzorky byly odebírány v časech 1, 2, 3, 5, 10, 20, 40, 60 a 80 min.

2.1.3. Analýza vzorků

Vzorky různě mletého cementu byly podrobeny měření měrného povrchu na Blainově přístroji pro určení měrného povrchu, XRD analýze pro zkoumání krystalinity a REM analýze pro stanovení vlivu mletí na tvar zrn.

2.1.4. Výpočet velikosti krystalitů

Výpočet probíhal pomocí softwarového programu HighScore Plus, kde byla v každém vloženém difraktogramu identifikována trojice předem určených rovin štěpnosti: 211, 10-1 a 41-1. Tyto roviny byly zvoleny proto, že mají jasně dané a izolované píky ($29,39^\circ$, $32,17^\circ$, $34,34^\circ$), které se nepřekrývají a zůstávají přehledné i po delších dobách mletí.

Po vložení difraktogramu do programu bylo nejprve determinováno pozadí, které kopírovalo spodní linii. Profily píků se aproximovaly analytickou funkcí (fitovaly se) 1x metodou Caglioti, poté 2x při defaultním nastavení (metoda Pseudo-Voigt), poté byly odečteny píky vzniklé K-alfa-2 zářením. To vedlo mimo jiné i k určení pološířek; které bylo možné najít zvlášť u každého píku v seznamu. Dosazením pološířek do Scherrerovy rovnice byly vypočítány velikosti krystalitů (viz rovnice níže).

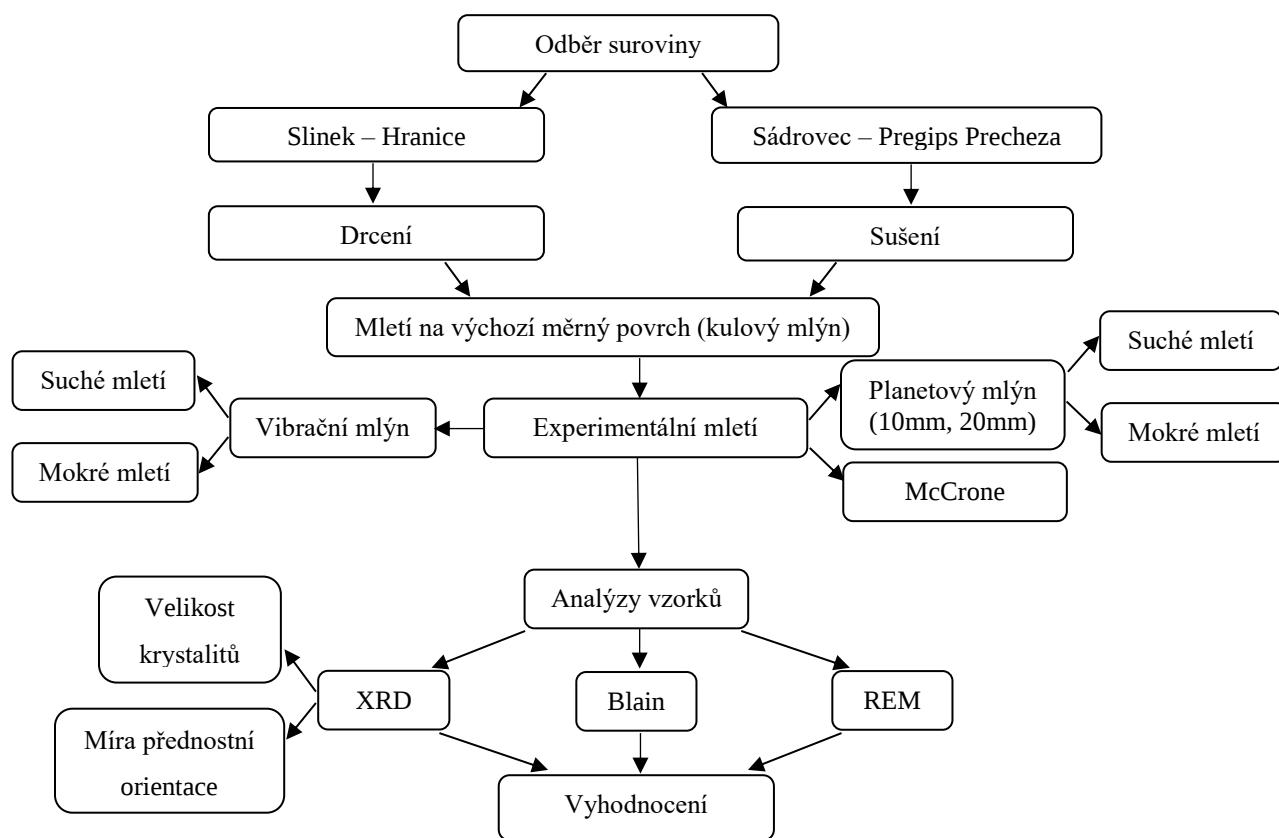
Ke stanovení přístrojového rozšíření byl použit standard LaB_6 (hexabolit lantanu), plně krystalický materiál, jehož krystality teoreticky dosahují nekonečné velikosti. Parametry standardu byly určeny stejnou metodou a byly vybrány ty, které se nejvíce přibližovali měřeným píkům. Poté došlo ke korekci pološířek odečtením přístrojového rozšíření; výsledné pološířky píků byly znovu dosazeny do Scherrerovy rovnice a byly získány skutečné velikosti krystalitů. Matematický postup je popsán v teoretické části (kap. 4.5.1.).

2.1.5. Výpočet March-Dollasova parametru pro stanovení vlivu mletí na přednostní orientaci

Stejně jako v předchozím případě byl i pro tento výpočet používán program HighScore Plus. Po vložení difraktogramu bylo určeno pozadí. Po následném vypřesnění Rietveldovou metodou (automatické nastavení) bylo možné sledovat vývoj March-Dollasova parametru pro zvolenou rovinu štěpnosti 10-1, u které je předpokládán nejvyšší sklon k přednostní orientaci.

Pro beta belit (larnit) byla použita karta ze struktur uvedených v programu HighScore Plus přímo pro výpočet slinku, autorem této struktury je Mumme.

Postup celé etapy shrnuje následující diagram:



Obr. 18: Schéma postupu etapy 1

2.2. Etapa 2 – Vliv různých technologií mletí na mechanické vlastnosti portlandského cementu v závislosti na době odležení

Pro tento experiment byly srovnávány technologie vysokorychlostního a konvenčního mletí portlandského slínku a jejich vliv na fyzikálně-mechanické vlastnosti, v závislosti na době jeho odležení.

Experiment vychází z teorie, že cement, vlivem mechanické aktivace, čerstvě po namletí ve vysokorychlostním mlýně vykazuje vyšší reaktivitu částic (viz teoretická část, kap. 3.1.3.) než cement čerstvě namletý v konvenčním kulovém mlýně nebo cement odležený.

Příprava vstupního cementu probíhala stejně jako v první etapě s tou výjimkou, že cement určený pro mletí na desintegrátoru byl předemlet na $450 \text{ m}^2\text{kg}^{-1}$.

2.2.1. Příprava zkušebních těles

Okamžitě po namletí byla v obou případech použita část cementu k vytvoření prvních sad zkušebních těles, zbytek byl uložen do polyethylenového pytle, 2× zataven, aby nedošlo k hydrataci a znehodnocení vzorku, a uchován k dalšímu vytváření zkušebních těles po 4, 7, 14, 28 a 56 dnech odležení.

Zkušební tělesa byla zhotovena z cementové pasty. Z důvodu absence laboratorních míchaček v centru vysokorychlostního mletí nebylo cílem dosáhnout normální konzistence, proto byl také určen vlastní postup míchání. Vodní součinitel byl stanoven empiricky tak, aby umožňoval snadné ruční míchání. Nejprve byl testován vodní součinitel $w=0,30$, ale za těchto podmínek cementová pasta nedosahovala potřebné konzistence, proto byl součinitel postupně zvyšován až na hodnotu $w=0,32$. Tento vodní součinitel byl stanoven jako optimální pro daný experiment, protože umožňoval snadné ruční míchání. To probíhalo ručně po dobu 3 minut, přičemž vždy bylo použito stejné vybavení. Byly použity malé formy určené ke zkušebním tělesům o rozměrech $20 \times 20 \times 100 \text{ mm}$, ve kterých byla cementová pasta zhutněna na vibračním stole po dobu $3 \times 1 \text{ min}$. Zbýlá část pasty byla použita ke zkoušce počátku a doby tuhnutí dle Vicata. Čerstvá zkušební tělesa byla ve formách uložena do polyethylenového pytle a 2× zatavena, po odformování po 24 hodinách byla tělesa ukládána do vody.

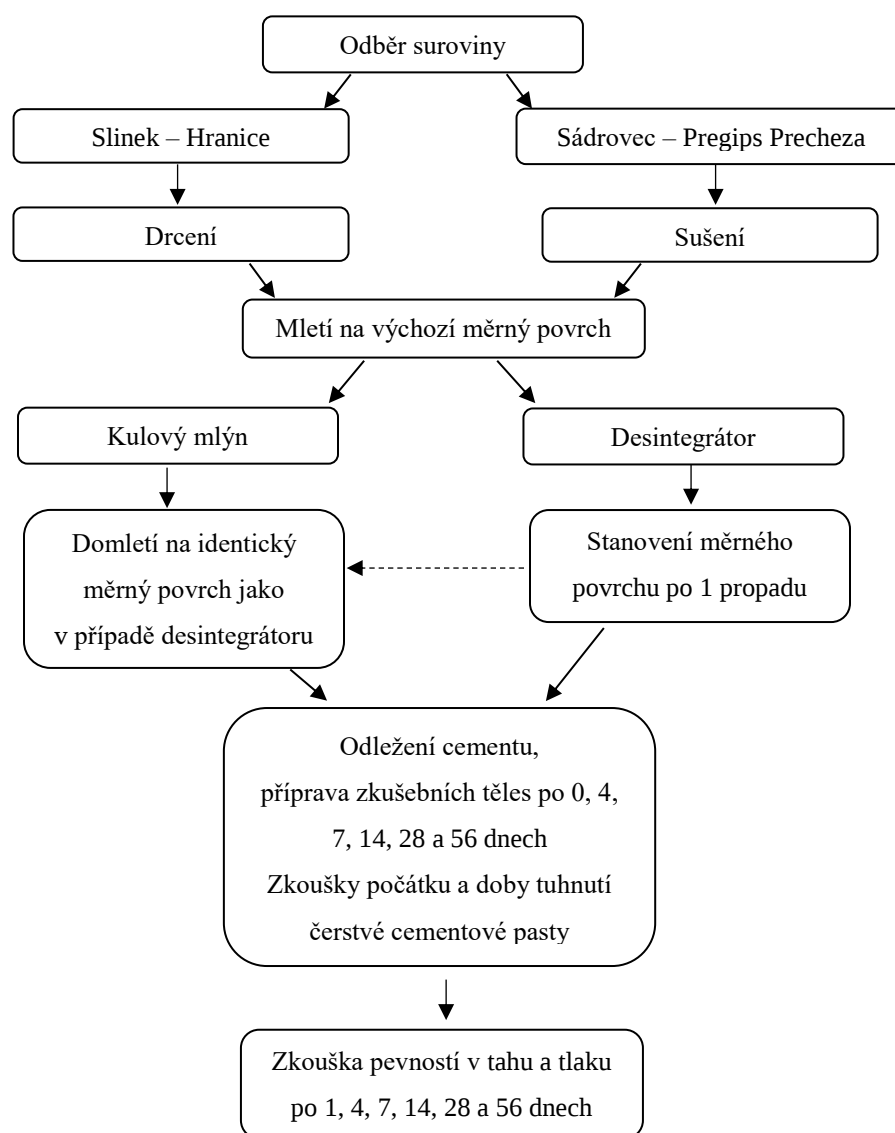
Bylo bráno na vědomí, že malá zkušební tělesa o rozměrech $20 \times 20 \times 100 \text{ mm}$ nejsou normová a že může docházet ke značným odchylkám ve výsledcích. Tato volba byla učiněna na

základě značně omezeného přístupu k vysokorychlostnímu desintegrátoru, kdy nebylo možné připravit větší množství cementu

2.2.2. Zkouška fyzikálně mechanických vlastností zkušebních těles

Z obou druhů cementu bylo vytvořeno 6×6 sad zkušebních těles. Každá sada byla tvořena 3 zkušebními trámci, celkem bylo tedy vytvořeno 216 zkušebních těles. Tato zkušební tělesa byla po 1, 4, 7, 14, 28 a 56 dnech zrání podrobena zkouškám fyzikálně mechanických vlastností, výsledné hodnoty byly porovnány.

Postup celé etapy shrnuje následující diagram:



Obr. 19: Schéma postupu etapy 2

3. Použité suroviny

3.1. Portlandský slínek Hranice

Chemické složení Portlandského slínku Hranice [%]							
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ostatní
65,33	20,29	5,21	5,04	1,07	1,05	0,14	1,87

Tab. 18: Chemické složení portlandského slínku Hranice

3.2. Chemosádrovec Pregips

Chemosádrovec Pregips [%]							
CaSO ₄ *2H ₂ O	H ₂ O	CaSO ₃	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ostatní
84	11	2,4	1,2	0,6	0,4	0,3	0,1

Tab. 19: Chemické složení chemosádrovce Pregips

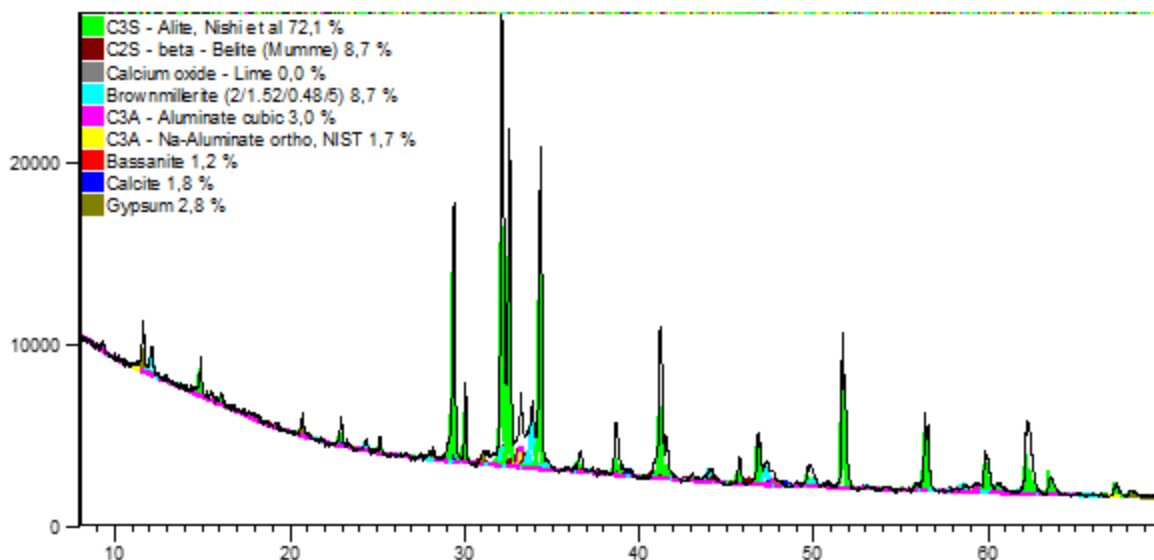
4. Použité přístroje

Analýtické váhy KERN ABS 120-4 M,
automatický Blainův přístroj ZEB PC-Blaine Star,
automatický Vicatův přístroj Vivcamatic model G3 L2700 RP,
blainův přístroj,
čelistový drtič Retsch BB 200,
heliový pyknometr Mictomeritics AccuPyc II 1340,
kulový mlýn Brio Hranice omílací buben OM 20f,
laboratorní váha Radwag PS 600.3Y,
laserový granulometr Mastersizer 2000,
McCrone Micronizing Mill,
ocelové formy 20×20×100 mm,
planetový mlýn Fritsch Pulverisette 6,
rastrový elektronový mikroskop TESCAN MIRA 3 XMU,
sušárna Binder FED 53,
vibrační diskový mlýn RS 200,
vibrační stůl Brio Harrice VSB 400 REM,
vysokorychlostní mlýn Desi 11,
XRD PANalatical Empyrean, Cu – katoda $\lambda = 1,540598$ pro záření $K\alpha_1$,
zatěžovací lis.

5. Výsledky měření

5.1. Etapa 1 – Krystalinita a štěpnost slínkových minerálů

5.1.1. Krystalografické vlastnosti vstupního cementu



Obr. 20: Difraktogram vstupního cementu

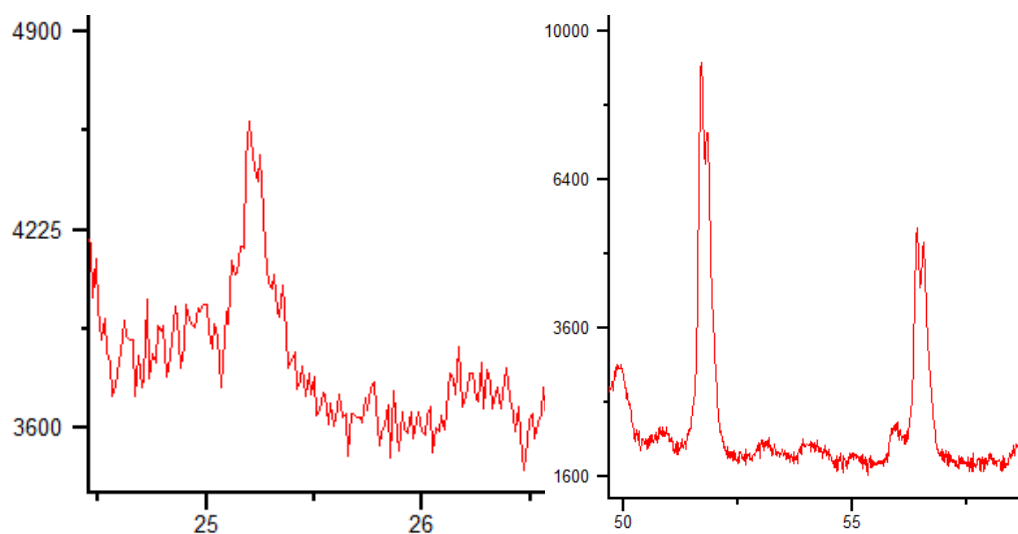
Pomocí Rietveldovy kvantifikace v programu HighScore Plus bylo určeno procentuální zastoupení minerálů ve slínku.

Minerál	Zastoupení [%]
C_3S - Alit	74,3
C_2S - Belit	8,9
C_4AF - Brownmillerit	9,0
C_3A - Trikalciumaluminát	4,8
Sádrovec	2,9

Tab. 6: Procentuální zastoupení minerálů ve slínku

Z výše uvedených výsledků vyplývá, že tento cement je silně alitický, proto se práce navzdory původnímu zadání věnuje pouze krystalinitě minerálu alitu.

Podle charakteru píků alitu lze rozpoznat jeho modifikace. V tomto případě bylo stanovena modifikace monoklinická (M1, viz obr 21). [37]

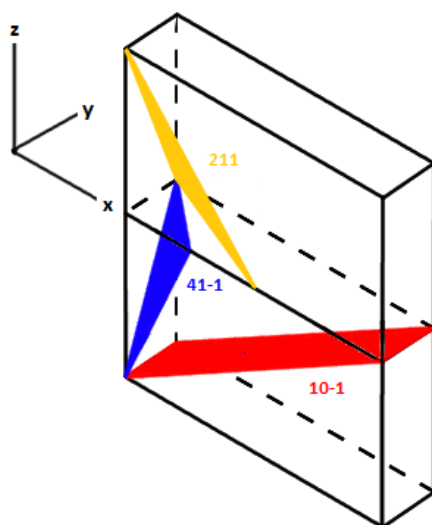


Obr. 21: Charakteristické píky, které vedly k identifikaci typu krystalové mřížky alitu [37]

Krystalická mřížka monoklinického alitu je popsána v programu HighScore Plus mřížkovými parametry uvedenými v tabulce 7.

a [Å]	b [Å]	c [Å]	λ [°]	β [°]	γ [°]	V [Å ³]
33,020	7,069	18,188	90	94,205	90	4324,991

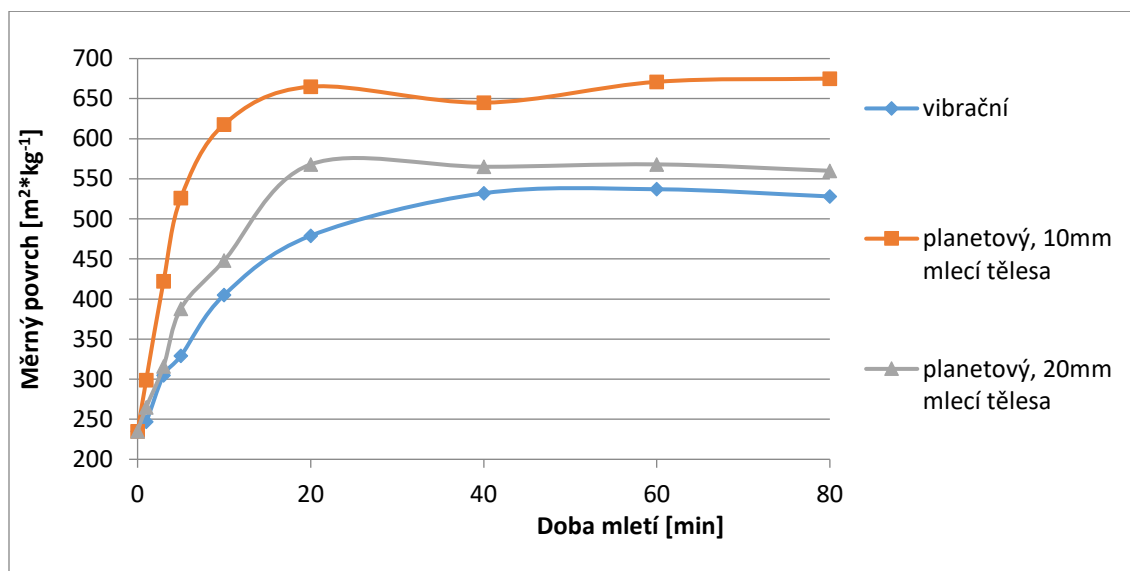
Tab. 7: Mřížkové parametry monoklinického alitu



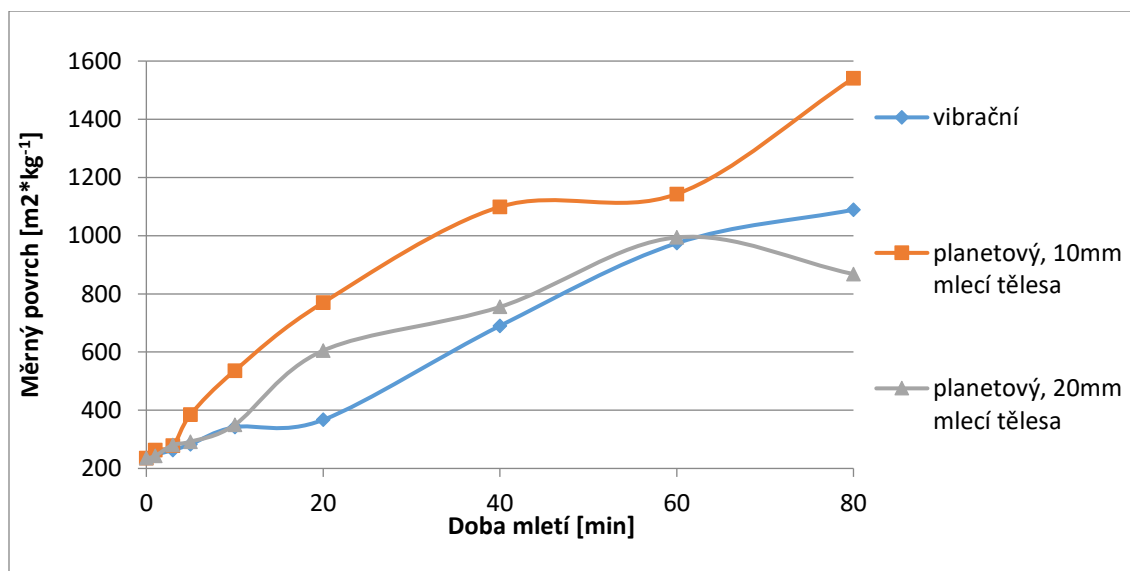
Obr. 22: Zvolené krystalografické roviny 211, 10-1 a 41-1

5.1.2. Vyhodnocení vlivu technologie mletí na měrný povrch

Na obr. 23 a 24 jsou uvedeny grafy vývinu měrných povrchů v čase mletí, počáteční měrný povrch byl $230 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$.



Obr. 23: Vývin měrných povrchů u mletí suchým způsobem



Obr. 24: Vývin měrných povrchů u mletí na planetovém mlýně s 20mm tělesy, suchý způsob

Z naměřených výsledků vyplývá, že při mokřém mletí lze dosáhnout vyšších měrných povrchů než při suchém mletí. Během mokrého mletí byl výrazně omezen efekt aglomerace, což

je velká výhoda tohoto způsobu. Vysoké hodnoty zde však mohou být zavádějící, protože přesnost Blainova přístroje klesá u vysokých hodnot měrných povrchů kolem $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

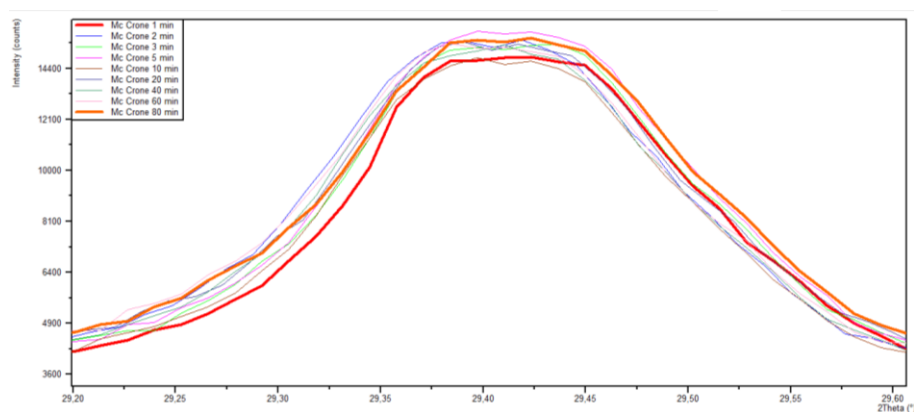
Při obou způsobech mletí bylo nejvyšší jemnosti mletí dosaženo na planetovém mlýně s 10mm tělesy.

5.1.3. Výpočet velikosti krystalitů

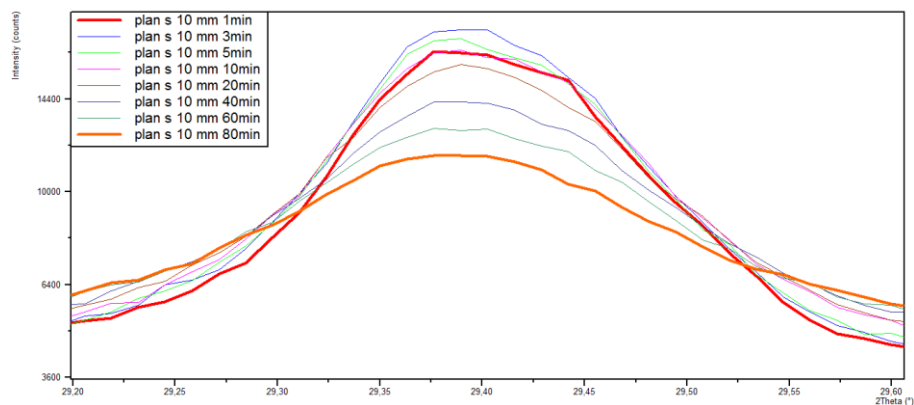
Rentgenové záření mělo vlnovou délku $\lambda = 1,540598 \text{ nm}$, pro konstantu Scherrerovy rovnice vyjadřující tvar krystalitů byla zvolena hodnota 0,89.

Rovina štěpnosti 211

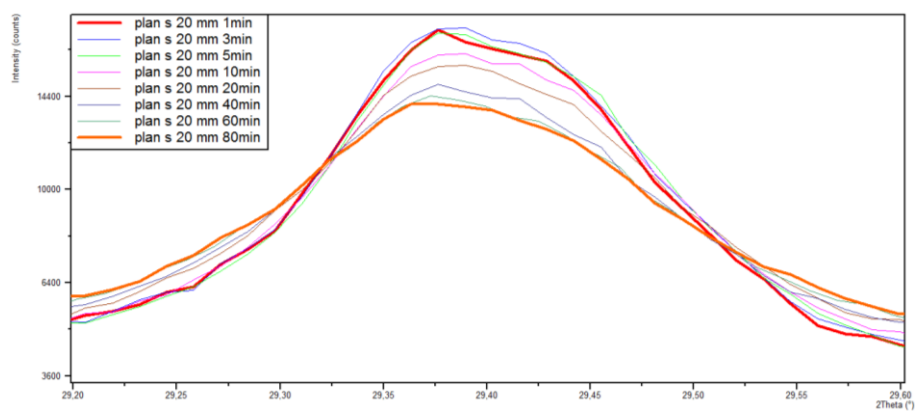
Níže jsou uvedeny detaily změn píků pro rovinu štěpnosti 41-1 v průběhu mletí.



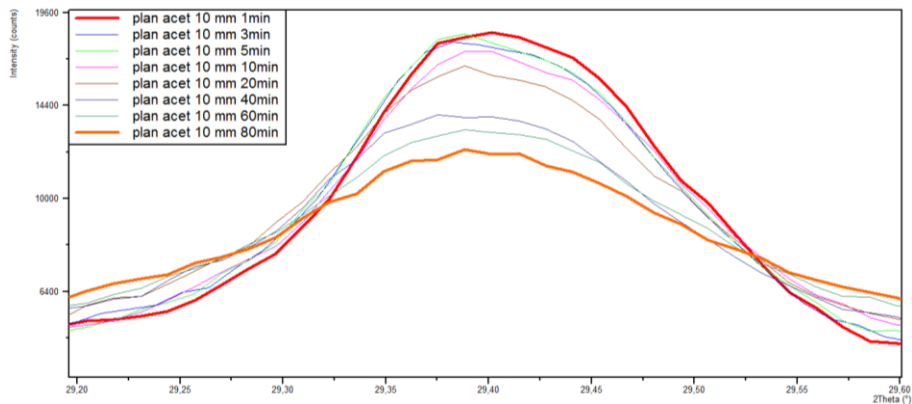
Obr. 25: Změna píku alitu v rovině štěpnosti 211 během mletí na mlýnu McCrone



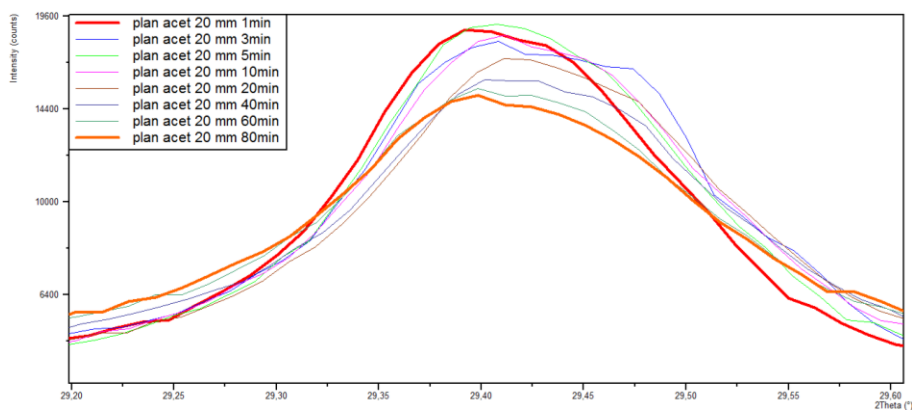
Obr. 26: Změna píku alitu v rovině štěpnosti 211 během mletí na planetovém mlýnu s 10mm tělesy za sucha



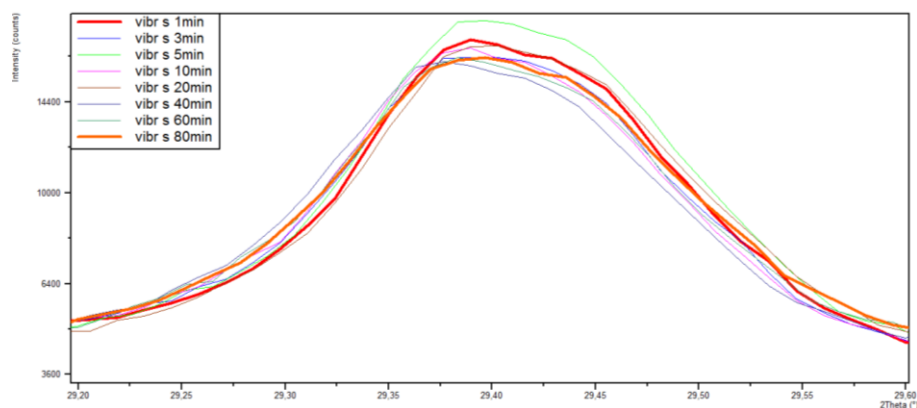
Obr. 27: Změna píku alitu v rovině štěpnosti 211 během mletí na planetovém mlýnu s 20mm tělesy za sucha



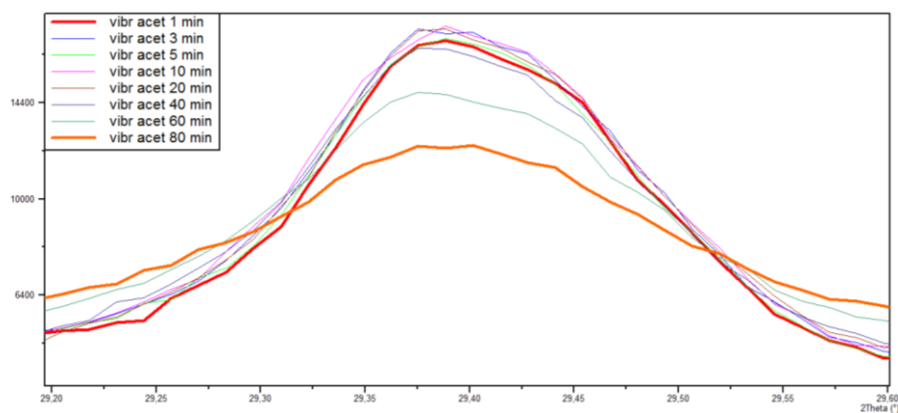
Obr. 28: Změna píku alitu v rovině štěpnosti 211 během mletí na planetovém mlýnu s 10mm tělesy za mokra



Obr. 29: Změna píku alitu v rovině štěpnosti 211 během mletí na planetovém mlýnu s 20mm tělesy za mokra



Obr. 30: Změna píku alitu v rovině štěpnosti 211 během mletí na vibračním mlýnu za sucha



Obr. 31: Změna píku alitu v rovině štěpnosti 211 během mletí na vibračním mlýnu za mokra

Pro rovinu štěpnosti 211 byl proveden výpočet velikosti krystalitů v závislosti na druhu a době mletí. Nejprve byly určeny pološířky píku z programu HighScore Plus (viz tabulka 8).

Doba mletí [min]	FWHM [rad]						
	PM S 10	PM S 20	PM S 10	PM M 20	VM S	VM M	MM
1	0,12	0,116	0,117	0,113	0,121	0,116	0,125
3	0,119	0,115	0,118	0,117	0,121	0,121	0,13
5	0,122	0,115	0,117	0,114	0,116	0,116	0,131
10	0,131	0,126	0,123	0,126	0,117	0,117	0,128
20	0,143	0,129	0,146	0,133	0,121	0,12	0,129
40	0,167	0,138	0,156	0,138	0,126	0,125	0,132
60	0,188	0,149	0,177	0,149	0,124	0,124	0,134

Doba mletí [min]	FWHM [rad]						
	PM S 10	PM S 20	PM S 10	PM M 20	VM S	VM M	MM
80	0,228	0,155	0,202	0,155	0,135	0,129	0,135

Tab. 8: Naměřené pološířky píků v rovině 211

V dalším kroku byly vypočítány velikosti krystalitů dle Scherrerovy rovnice (viz teoretická část, kap. 4.5.1.)

Doba mletí [min]	Velikost krystalitů [Å]						
	PM S 10	PM S 20	PM S 10	PM M 20	VM S	VM M	MM
1	751,64	777,56	770,91	798,20	745,43	777,56	721,57
3	757,96	784,32	764,38	770,91	745,43	745,43	693,82
5	739,32	784,32	770,91	791,20	777,56	777,56	688,53
10	688,53	715,85	733,31	715,85	770,91	770,91	704,66
20	630,75	699,20	617,79	678,17	745,43	751,64	699,20
40	540,10	653,60	578,18	653,60	715,85	721,57	683,31
60	479,77	605,35	509,59	605,35	727,39	727,39	673,11
80	395,60	581,91	446,52	581,91	668,12	699,20	668,12

Tab. 9: Velikost krystalitů před korekcí v rovině 211

Píky 2θ [°]	Standart LaB ₆	
	Píky 2θ [°]	FWHM [rad]
29,39	30,3885	0,000937

Tab. 10: Hodnoty pološířek standardu LaB₆ pro rovinu štěpnosti 211

Vypočtené velikosti krystalitů jsou vlivem přístrojového rozšíření nepřesné, je tedy potřeba provést korekci. Pro tento účel byl použit standart LaB₆. Pološířky přiřazených píků standardu k dané rovině štěpnosti byly odečteny od naměřených píků dle vzorce (viz teoretická část, kap. 4.5.1.), a takto upravené pološířky byly opět vypsány do tabulky pro každý druh a dobu mletí:

Doba mletí [min]	FWHM [rad]						
	PM S 10	PM S 20	PM S 10	PM M 20	VM S	VM M	MM
1	0,001872	0,001794	0,001813	0,001734412	0,001891521	0,001794	0,001969
3	0,001853	0,001774	0,001833	0,001813325	0,001891521	0,001892	0,002065
5	0,001911	0,001774	0,001813	0,001754213	0,001793668	0,001794	0,002084
10	0,002084	0,001988	0,00193	0,001988384	0,001813325	0,001813	0,002027
20	0,002312	0,002046	0,002368	0,002122589	0,001891521	0,001872	0,002046
40	0,002759	0,002218	0,002555	0,002217594	0,001988384	0,001969	0,002104
60	0,003143	0,002425	0,002942	0,002424546	0,001949748	0,00195	0,002142
80	0,003865	0,002536	0,003397	0,002536431	0,00216067	0,002046	0,002161

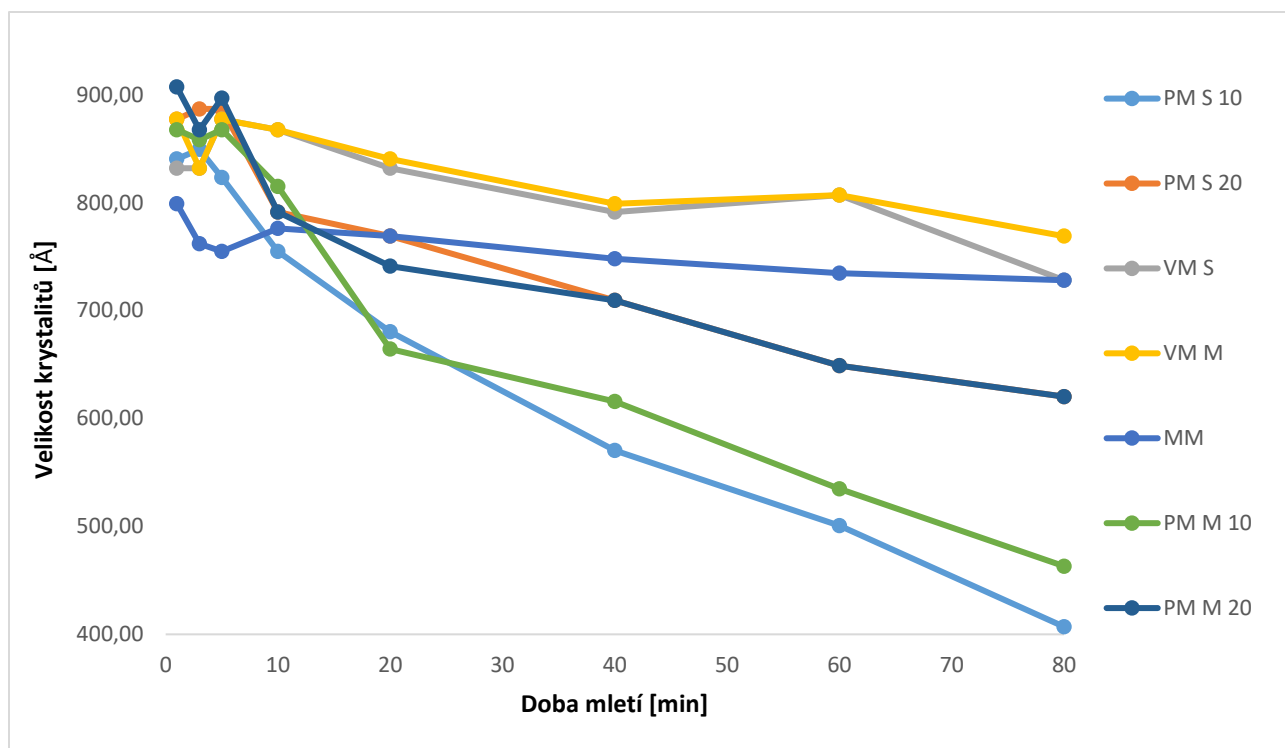
Tab. 11: Pološířky po korekci na přístrojové rozšíření v rovině 211

V posledním kroku byla vypočtena velikost krystalitů po korekci dle Scherrerovy rovnice (viz teoretická část, kap. 4.5.1.).

Doba mletí [min]	Velikost krystalitů [Å]						
	PM S 10	PM S 20	PM S 10	PM M 20	VM S	VM M	MM
1	840,49	877,22	867,71	907,19	831,83	877,22	799,07
3	849,35	886,96	858,42	867,71	831,83	831,83	761,86
5	823,37	886,96	867,71	896,95	877,22	877,22	754,86
10	754,86	791,31	815,09	791,31	867,71	867,71	776,28
20	680,56	769,00	664,36	741,28	831,83	840,49	769,00
40	570,39	709,52	615,82	709,52	791,31	799,07	748,00
60	500,63	648,96	534,79	648,96	806,99	806,99	734,69
80	407,05	620,33	463,19	620,33	728,22	769,00	728,22

Tab. 12: Velikost krystalitů v rovině 211

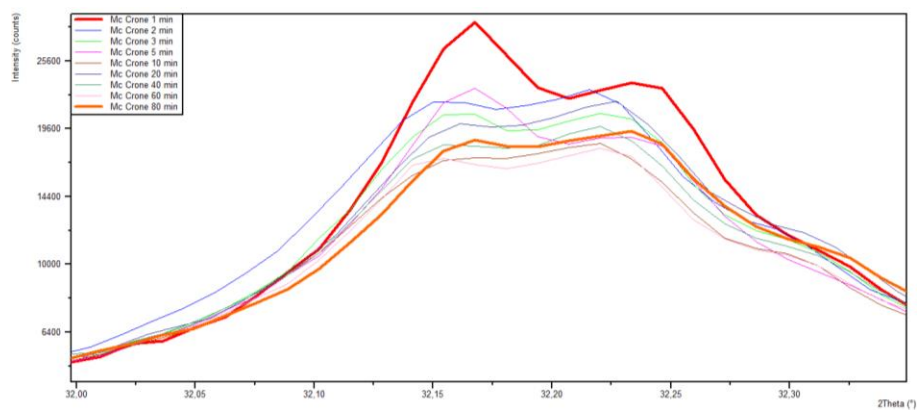
Výsledky byly srovnány v grafu:



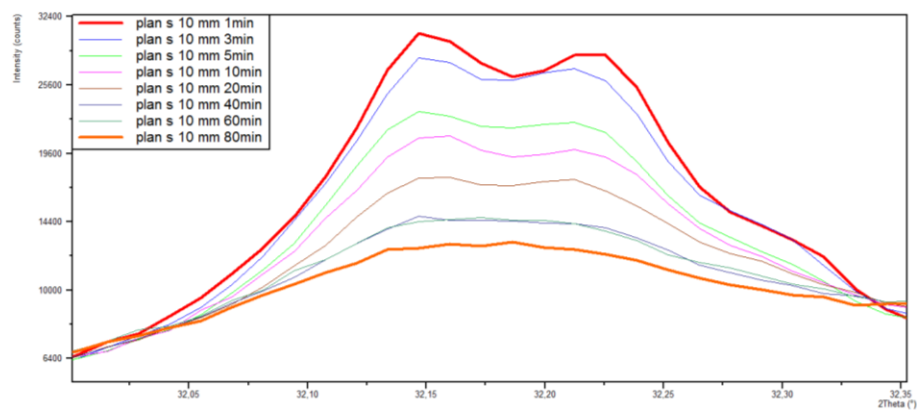
Obr. 32: Vliv technologie mletí na vývin velikosti krystalitů, rovina štěpnosti 211

Rovina štěpnosti 10-1

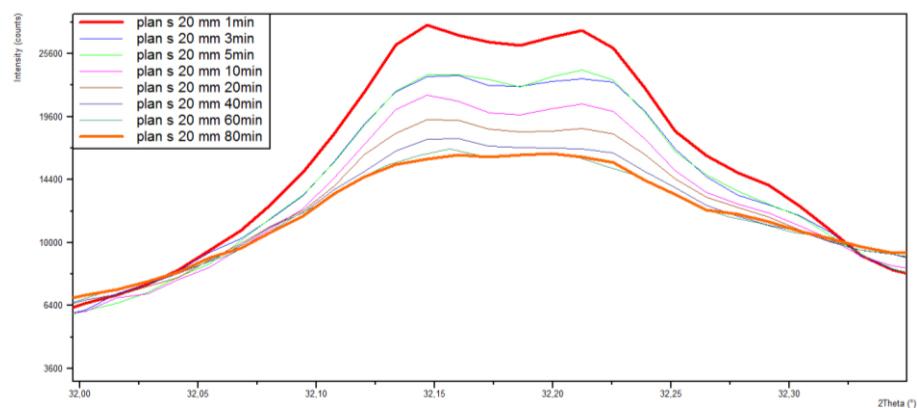
Níže jsou uvedeny detaily změn píků pro rovinu štěpnosti 10-1 v průběhu mletí.



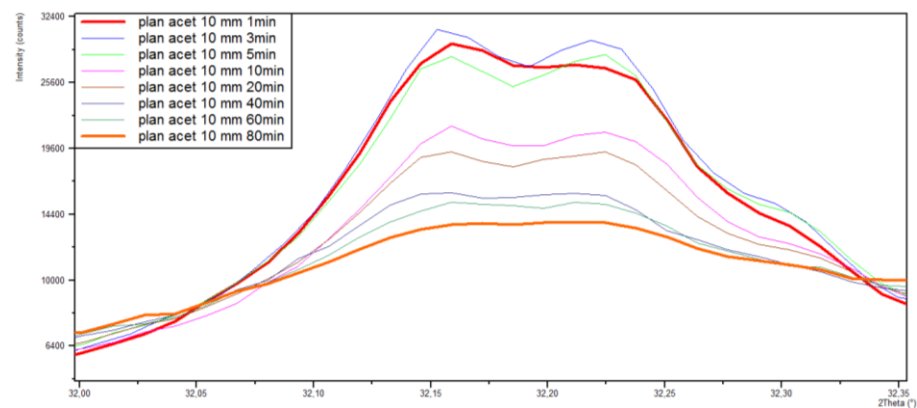
Obr. 33: Změna píku alitu v rovině štěpnosti 10-1 během mletí na mlýnu McCrone



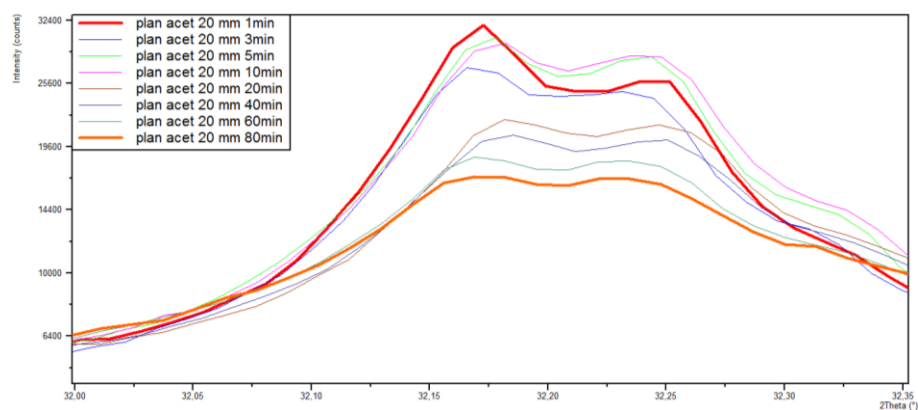
Obr. 34: Změna píku alitu v rovině štěpnosti 10-1 během mletí na planetovém mlýnu s 10mm tělesy za sucha



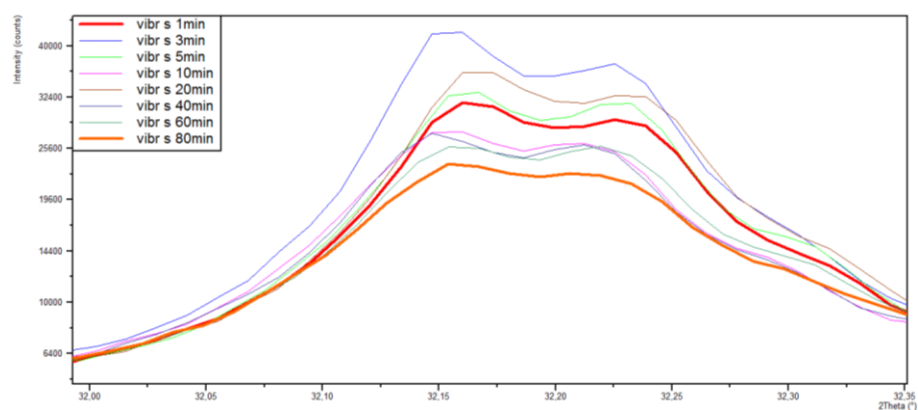
Obr. 35: Změna píku alitu v rovině štěpnosti 10-1 během mletí na planetovém mlýnu s 20mm tělesy za sucha



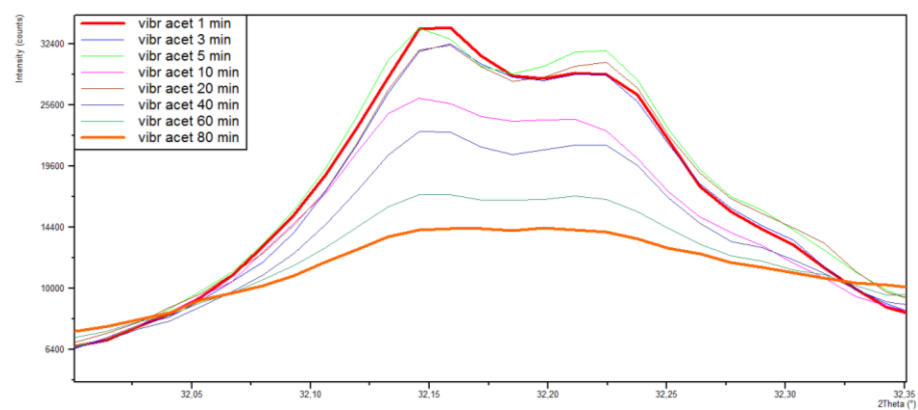
Obr. 36: Změna píku alitu v rovině štěpnosti 10-1 během mletí na planetovém mlýnu s 10mm tělesy za mokra



Obr. 37: Změna píku alitu v rovině štěpnosti 10-1 během mletí na planetovém mlýnu s 20mm tělesy za mokra



Obr. 38: Změna píku alitu v rovině štěpnosti 10-1 během mletí na vibračním mlýnu za sucha



Obr. 39: Změna píku alitu v rovině štěpnosti 10-1 během mletí na vibračním mlýnu za mokra

Pro rovinu štěpnosti 10-1 byl proveden výpočet velikosti krystalitů v závislosti na druhu a době mletí. Nejprve byly určeny pološířky píků z programu HighScore Plus (viz tabulka 13).

Doba mletí [min]	FWHM [rad]						
	PM S 10	PM S 20	PM S 10	PM M 20	VM S	VM M	MM
1	0,1175	0,123	0,1186	0,0923	0,1242	0,109	0,0981
3	0,1229	0,132	0,1189	0,1136	0,1061	0,106	0,132
5	0,125	0,1177	0,1234	0,1175	0,12	0,12	0,129
10	0,124	0,1252	0,131	0,1237	0,1241	0,1238	0,143
20	0,14	0,127	0,14	0,132	0,114	0,1128	0,138
40	0,164	0,131	0,16	0,131	0,1216	0,1193	0,139
60	0,168	0,142	0,169	0,142	0,131	0,1308	0,14
80	0,168	0,154	0,186	0,154	0,138	0,132	0,138

Tab. 13: Naměřené pološířky píků v rovině 10-1

V dalším kroku byly vypočítány velikosti krystalitů dle Scherrerovy rovnice (viz teoretická část, kap. 4.5.1.)

Doba mletí [min]	Velikost krystalitů [Å]						
	PM S 10	PM S 20	PM S 10	PM M 20	VM S	VM M	MM
1	790,12	754,79	782,79	1005,84	747,50	851,74	946,37
3	755,41	703,33	780,82	817,25	875,02	875,84	703,33
5	742,71	788,78	752,34	790,12	773,66	773,66	719,68
10	748,70	741,53	708,70	750,52	748,10	749,91	649,23
20	663,14	731,02	663,14	703,33	814,38	823,04	672,75
40	566,09	708,70	580,25	708,70	763,48	778,20	667,91
60	552,61	653,80	549,34	653,80	708,70	709,78	663,14
80	552,61	602,85	499,14	602,85	672,75	703,33	672,75

Tab. 14: Velikost krystalitů před korekcí v rovině 10-1

Píky 2 θ [°]	Štandard LaB ₆	
	Píky 2 θ [°]	FWHM [rad]
32,17	30,3885	0,000937

Tab. 15: Hodnoty pološířek standardu LaB₆ pro rovinu štěpnosti 10-1

Vypočtené velikosti krystalitů jsou vlivem přístrojového rozšíření nepřesné, je tedy potřeba provést korekci. Pro tento účel byl použit štandard LaB₆. Pološířky přiřazených píků standardu k dané rovině štěpnosti byly odečteny od naměřených píků dle vzorce (viz teoretická část, kap. 4.5.1.), a takto upravené pološířky byly opět vypsány do tabulky pro každý druh a dobu mletí:

Doba mletí [min]	FWHM [rad]						
	PM S 10	PM S 20	PM S 10	PM M 20	VM S	VM M	MM
1	0,001823	0,00193	0,001845	0,001309565	0,001953618	0,001655	0,001432
3	0,001928	0,002104	0,001851	0,001746299	0,001596288	0,001594	0,002104
5	0,001969	0,001827	0,001938	0,001823137	0,001872034	0,001872	0,002046
10	0,00195	0,001973	0,002084	0,001943941	0,001951683	0,001946	0,002312
20	0,002255	0,002008	0,002255	0,002103507	0,001754213	0,00173	0,002218
40	0,002703	0,002084	0,002629	0,002084397	0,001903194	0,001858	0,002237
60	0,002777	0,002293	0,002795	0,002293152	0,002084397	0,002081	0,002255
80	0,002777	0,002518	0,003106	0,002517827	0,002217594	0,002104	0,002218

Tab. 16: Pološířky po korekci na přístrojové rozšíření v rovině 10-1

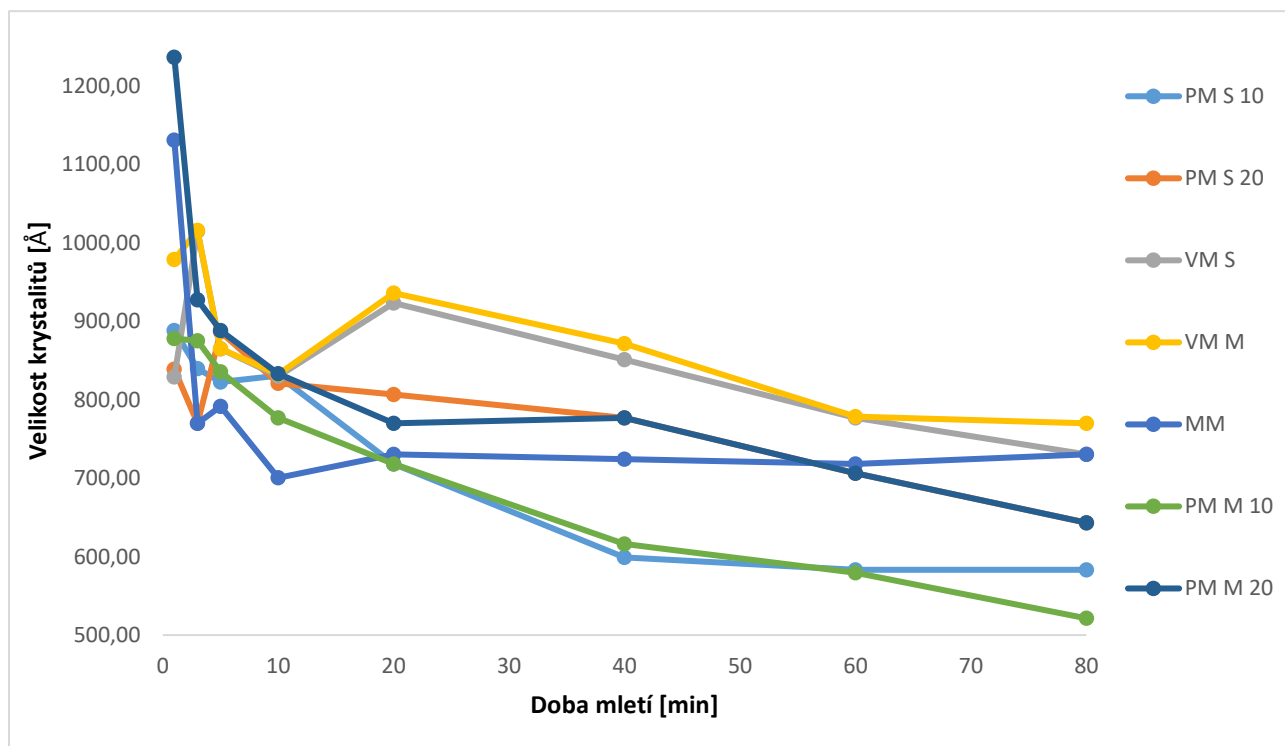
V posledním kroku byla vypočtena velikost krystalitů po korekci dle Scherrerovy rovnice (viz teoretická část, kap. 4.5.1.)

Doba mletí [min]	Velikost krystalitů [Å]						
	PM S 10	PM S 20	PM S 10	PM M 20	VM S	VM M	MM
1	888,32	838,97	877,94	1236,69	828,99	978,76	1130,85
3	839,81	769,92	875,16	927,41	1014,56	1015,85	769,92
5	822,48	886,41	835,61	888,32	865,12	865,12	791,53
10	830,64	820,87	776,98	833,12	829,81	832,29	700,49

Doba mletí [min]	Velikost krystalitů [Å]						
	PM S 10	PM S 20	PM S 10	PM M 20	VM S	VM M	MM
20	718,06	806,68	718,06	769,92	923,22	935,90	730,31
40	599,12	776,98	615,97	776,98	850,95	871,48	724,13
60	583,21	706,25	579,37	706,25	776,98	778,41	718,06
80	583,21	643,23	521,34	643,23	730,31	769,92	730,31

Tab. 17: Velikost krystalitů v rovině 10-1

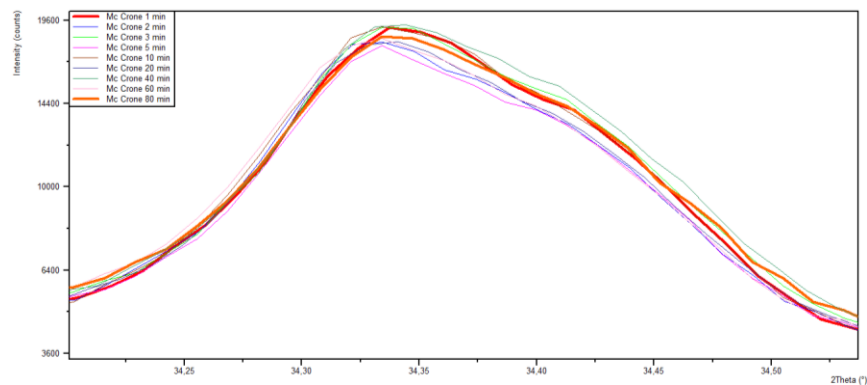
Výsledky byly srovnány v grafu:



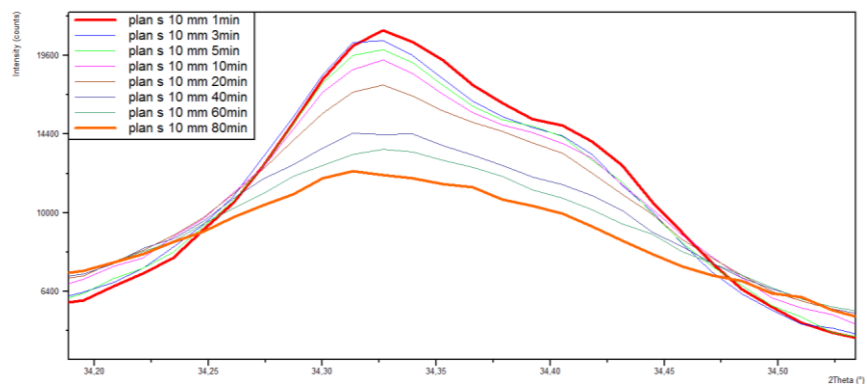
Obr. 40: Vliv technologie mletí na vývin velikosti krystalitů, rovina štěpnosti 10-1

Rovina štěpnosti 41-1

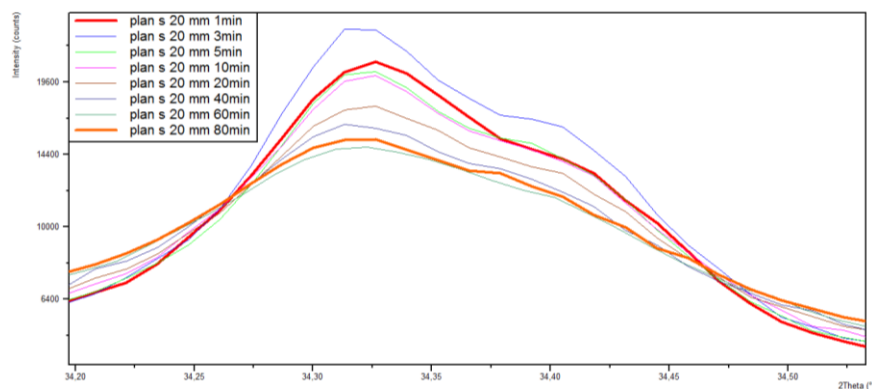
Níže jsou uvedeny detaily změn píků pro rovinu štěpnosti 41-1 v průběhu mletí.



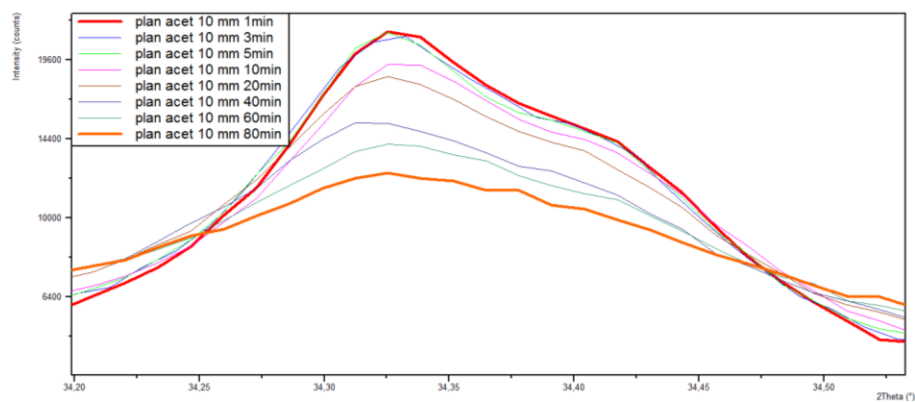
Obr. 41: Změna píku alitu v rovině štěpnosti 41-1 během mletí na mlýnu McCrone



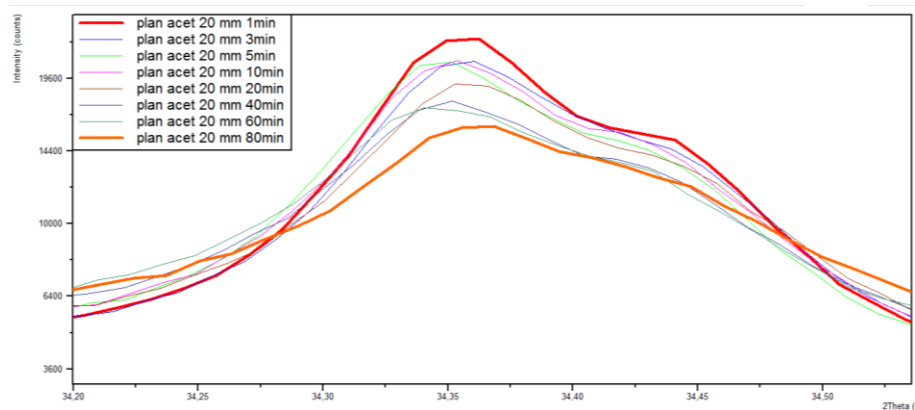
Obr. 42: Změna píku alitu v rovině štěpnosti 41-1 během mletí na planetovém mlýnu s 10mm tělesy za sucha



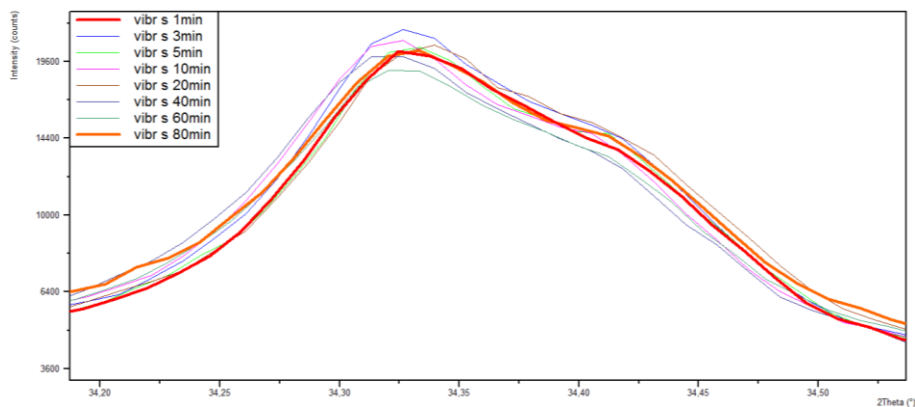
Obr. 43: Změna píku alitu v rovině štěpnosti 41-1 během mletí na planetovém mlýnu s 20mm tělesy za sucha



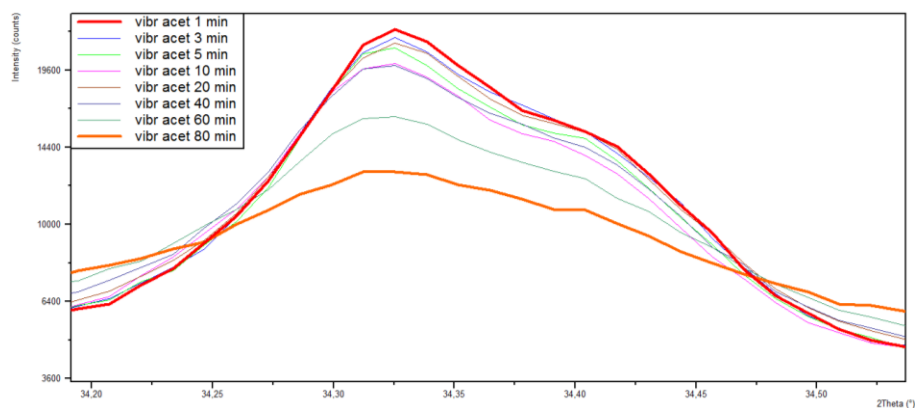
Obr. 44: Změna píku alitu v rovině štěpnosti 41-1 během mletí na planetovém mlýnu s 10mm tělesy za mokra



Obr. 45: Změna píku alitu v rovině štěpnosti 41-1 během mletí na planetovém mlýnu s 20mm tělesy za mokra



Obr. 46: Změna píku alitu v rovině štěpnosti 41-1 během mletí na vibračním mlýnu za sucha



Obr. 47: Změna píku alitu v rovině štěpnosti 41-1 během mletí na vibračním mlýnu za mokra

Pro rovinu štěpnosti 41-1 byl proveden výpočet velikosti krystalitů v závislosti na druhu a době mletí. Nejprve byly určeny pološířky píku z programu HighScore Plus (viz tabulka 18).

Doba mletí [min]	FWHM [rad]						
	PM S 10	PM S 20	PM S 10	PM M 20	VM S	VM M	MM
1	0,113	0,114	0,118	0,1052	0,123	0,116	0,113
3	0,116	0,1014	0,115	0,111	0,11	0,11	0,114
5	0,12	0,121	0,114	0,119	0,112	0,111	0,12
10	0,138	0,131	0,127	0,135	0,112	0,112	0,114
20	0,16	0,14	0,178	0,148	0,127	0,121	0,117
40	0,194	0,146	0,179	0,146	0,128	0,121	0,121
60	0,22	0,155	0,202	0,155	0,133	0,126	0,13
80	0,305	0,175	0,269	0,175	0,143	0,132	0,13

Tab. 18: Naměřené pološířky píků v rovině 41-1

V dalším kroku byly vypočítány velikosti krystalitů dle Scherrerovy rovnice (viz teoretická část, kap. 4.5.1.)

Doba mletí [min]	Velikost krystalitů [Å]						
	PM S 10	PM S 20	PM S 10	PM M 20	VM S	VM M	MM
1	842,23	834,84	806,54	904,67	773,75	820,44	842,23
3	820,44	938,58	827,58	857,40	865,20	865,20	834,84

Doba mletí [min]	Velikost krystalitů [Å]						
	PM S 10	PM S 20	PM S 10	PM M 20	VM S	VM M	MM
5	793,10	786,54	834,84	799,76	849,75	857,40	793,10
10	689,65	726,50	749,38	704,97	849,75	849,75	834,84
20	594,82	679,80	534,67	643,05	749,38	786,54	813,43
40	490,58	651,86	531,68	651,86	743,53	786,54	786,54
60	432,60	614,01	471,15	614,01	715,58	755,33	732,09
80	312,04	543,84	353,80	543,84	665,54	721,00	732,09

Tab. 19: Velikost krystalitů před korekcí v rovině 41-1

Píky 2θ [°]	Štandard LaB ₆	
	Píky 2θ [°]	FWHM [rad]
34,34	37,448	0,000902

Tab. 20: Hodnoty pološířek standardu LaB₆ pro rovinu štěpnosti 41-1

Vypočtené velikosti krystalitů jsou vlivem přístrojového rozšíření nepřesné, je tedy potřeba provést korekci. Pro tento účel byl použit štandard LaB₆. Pološířky přiřazených píků standardu k dané rovině štěpnosti byly odečteny od naměřených píků dle vzorce (viz teoretická část, kap. 4.5.1.), a takto upravené pološířky byly opět vypsány do tabulky pro každý druh a dobu mletí:

Doba mletí [min]	FWHM [rad]						
	PM S 10	PM S 20	PM S 10	PM M 20	VM S	VM M	MM
1	0,001753	0,001772	0,00185	0,001598253	0,001946921	0,001811	0,001753
3	0,001811	0,001522	0,001792	0,001713477	0,001693739	0,001694	0,001772
5	0,001889	0,001908	0,001772	0,001869741	0,001733166	0,001713	0,001889
10	0,002232	0,0021	0,002024	0,002175464	0,001733166	0,001733	0,001772
20	0,002641	0,00227	0,002971	0,002419131	0,002023564	0,001908	0,001831
40	0,003262	0,002382	0,002989	0,002381861	0,002042648	0,001908	0,001908
60	0,00373	0,002549	0,003406	0,002549045	0,002137646	0,002004	0,002081
80	0,005244	0,002917	0,004605	0,002916517	0,002325817	0,002119	0,002081

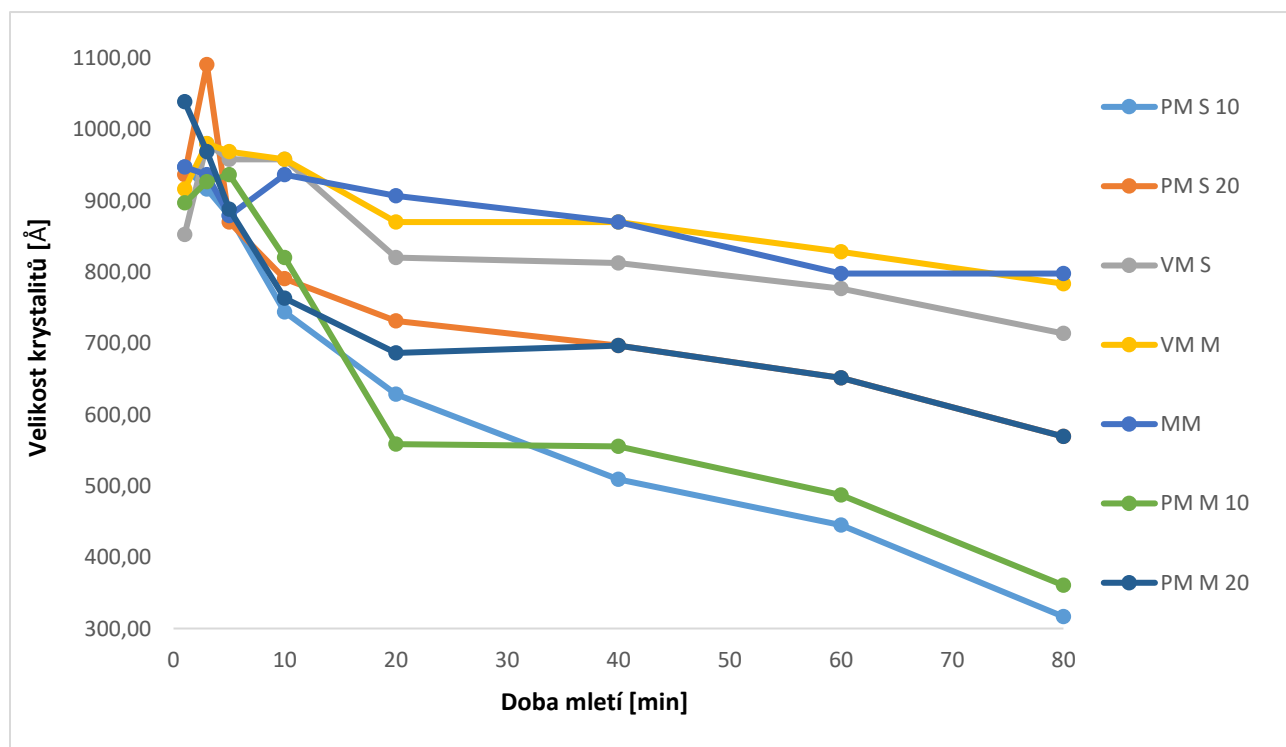
Tab. 21: Pološířky po korekci na přístrojové rozšíření v rovině 41-1

V posledním kroku byla vypočtena velikost krystalitů po korekci dle Scherrerovy rovnice (viz teoretická část, kap. 4.5.1.)

Doba mletí [min]	Velikost krystalitů [Å]						
	PM S 10	PM S 20	PM S 10	PM M 20	VM S	VM M	MM
1	947,18	936,70	897,24	1038,77	852,74	916,51	947,18
3	916,51	1091,04	926,48	968,92	980,21	980,21	936,70
5	878,84	869,95	936,70	887,94	957,91	968,92	878,84
10	743,82	790,68	820,44	763,15	957,91	957,91	936,70
20	628,54	731,50	558,76	686,29	820,44	869,95	906,76
40	508,98	697,02	555,35	697,02	812,78	869,95	869,95
60	445,06	651,31	487,38	651,31	776,66	828,26	797,90
80	316,62	569,25	360,52	569,25	713,82	783,60	797,90

Tab. 22: Velikost krystalitů v rovině 41-1

Výsledky byly srovnány v grafu:

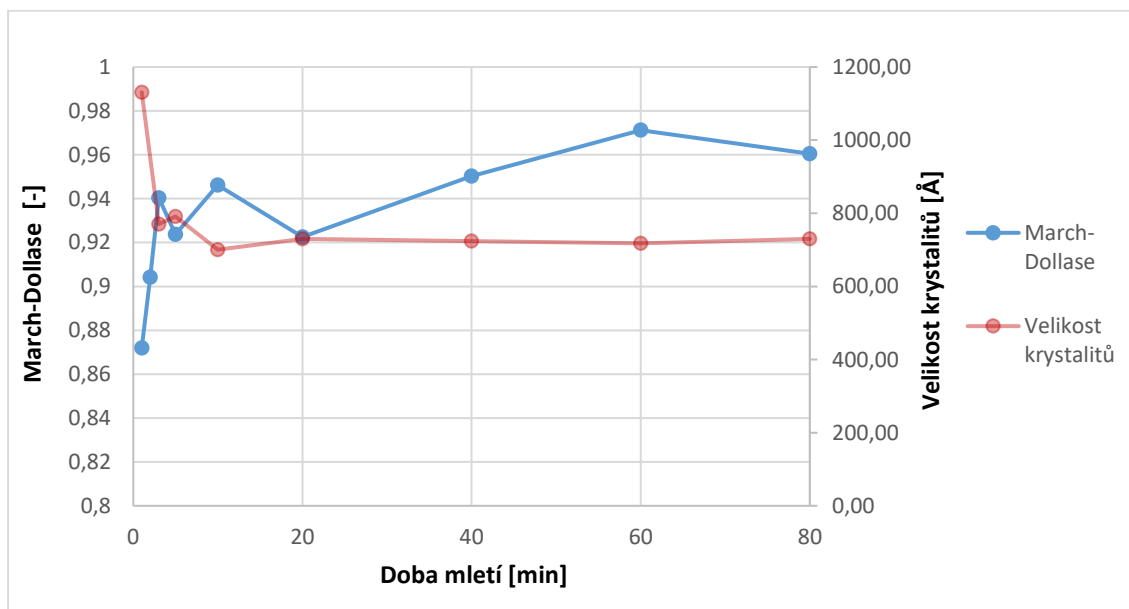


Obr. 48: Vliv technologie mletí na vývin velikosti krystalitů, rovina štěpnosti 41-1

Podle naměřených výsledků mělo nevyšší dopad na změnu velikosti krystalitů mletí v planetovém mlýně s 10mm mlecími tělesy. V tomto případě jsou krystality alitu nejvíce devastovány. Technologie mletí ve vibračním mlýnu se vůči krystalitům jeví naopak jako nejšetrnější.

5.1.4. Výpočet míry přednostní orientace

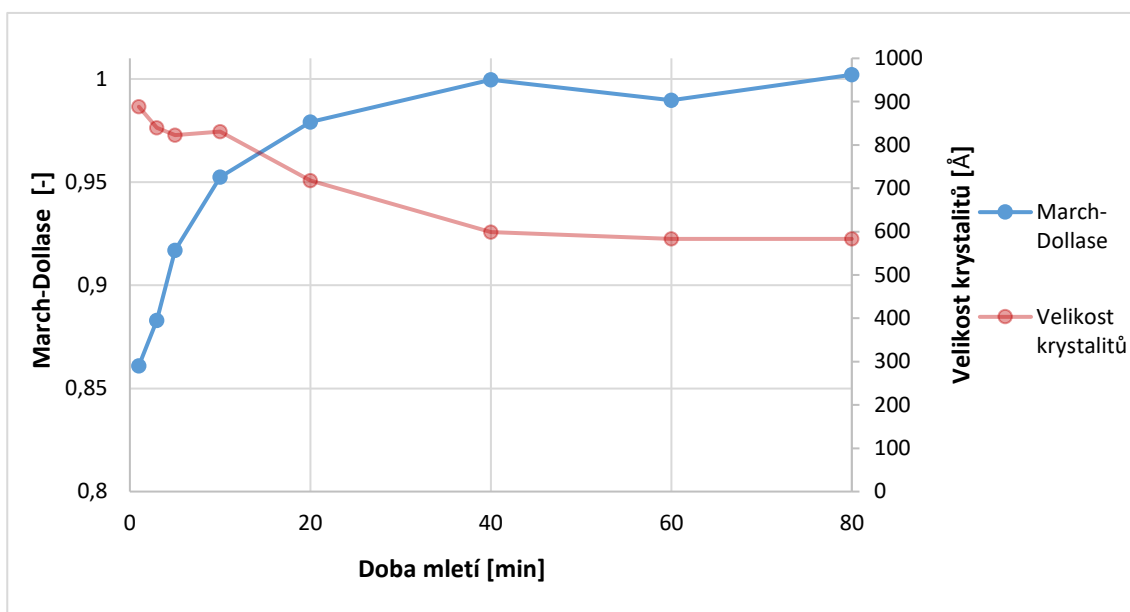
Níže je pro každou technologii mletí graficky znázorněn vývin March-Dollasova parametru, který určuje míru přednostní orientace. Pro možnost porovnání závislosti mezi přednostní orientací a zdrobňování krystalitů jsou v grafech použity křivky z předešlých výsledků, znázorňující velikosti krystalitů v průběhu mletí.



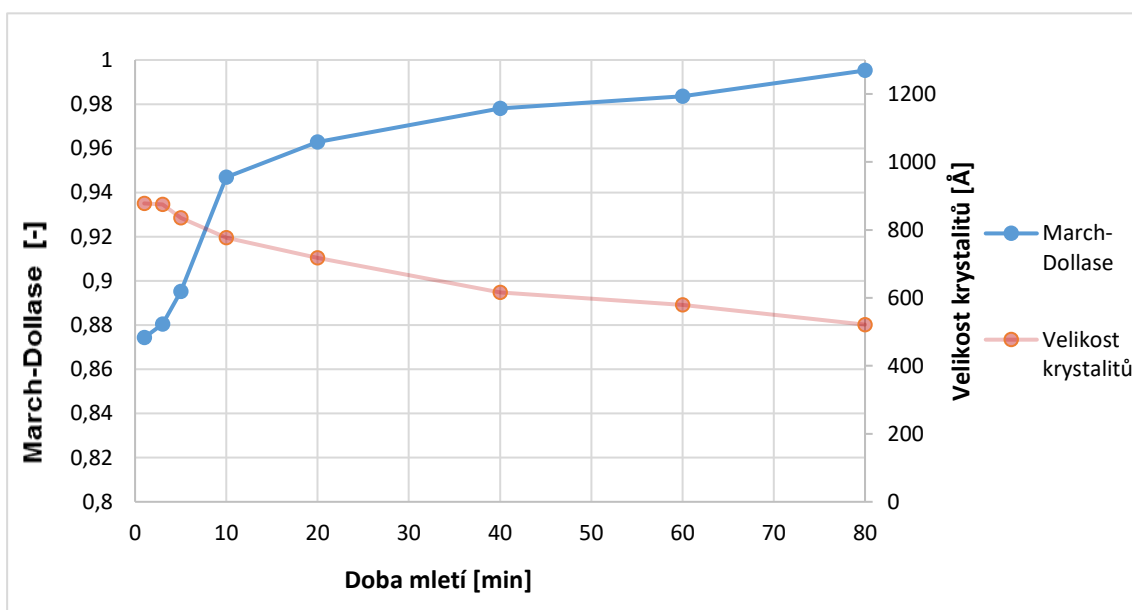
Obr. 49: Vliv mletí na mlýnu McCrone na sklon k přednostní orientaci.

..

V případě mletí na mlýnu McCrone probíhala změna March-Dollasova parametru stejně jako změna velikosti krystalitů především v prvních minutách mletí a poté se již tyto hodnoty příliš neměnily. To je jedna z charakteristik tohoto mlýna, protože je uzpůsoben k přípravě vzorků na XRD analýzu a nepoškozuje strukturu materiálu.

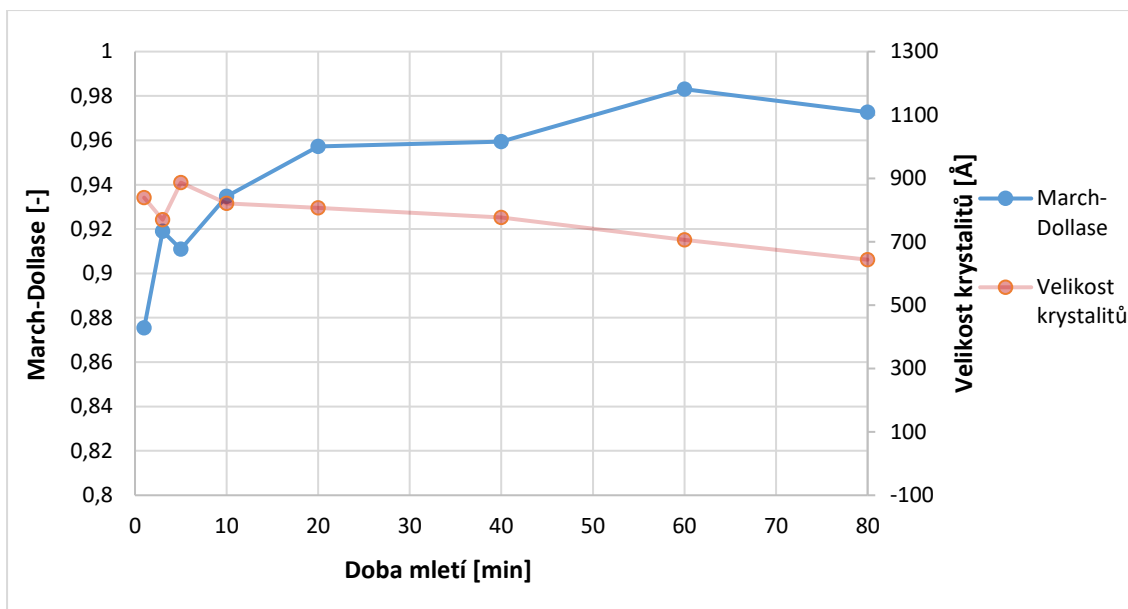


Obr. 50: Vliv suchého mletí na planetovém mlýnu s 10mm tělesy na sklon k přednostní orientaci

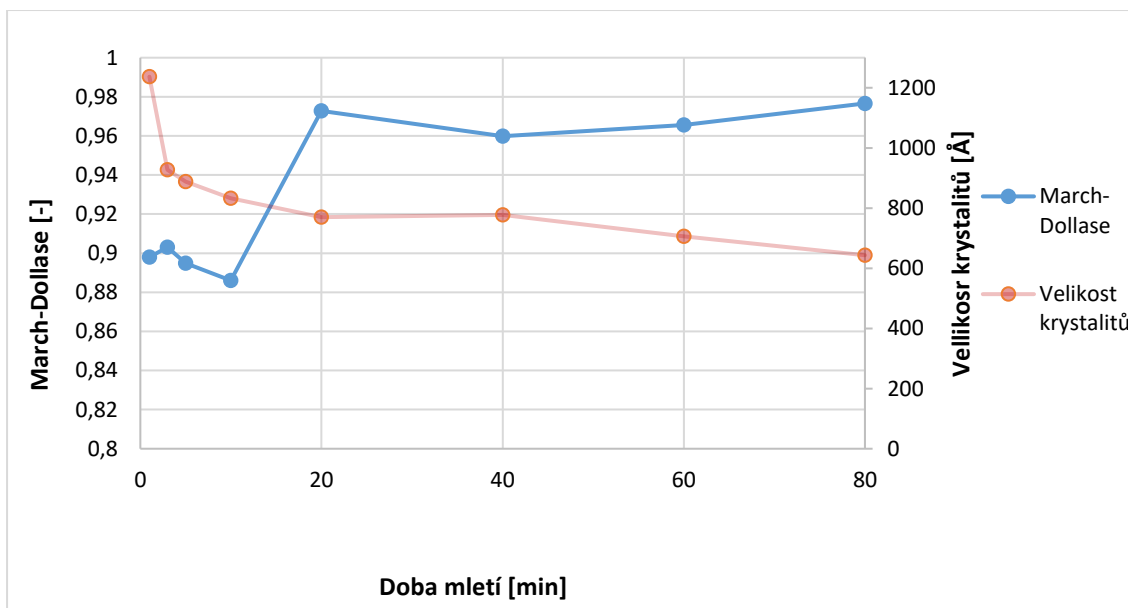


Obr. 51: Vliv mokrého mletí na planetovém mlýnu s 10mm tělesy na sklon k přednostní orientaci

Během mletí na planetovém mlýně s 10mm tělesy March-Dollasův parametr prudce narůstal v prvních 10 minutách, poté se zmínil. V tomto případě není zřejmé, zda mokrá způsob ochránil strukturu krystalitů.

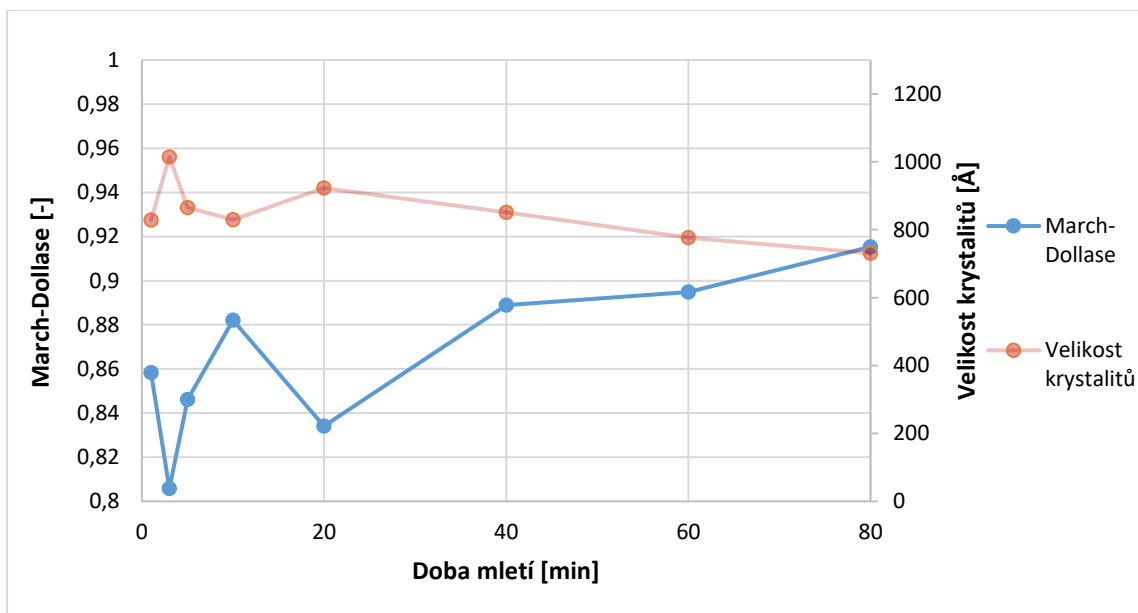


Obr. 52: Vliv suchého mletí na planetovém mlýnu s 20mm tělesy na sklon k přednostní orientaci

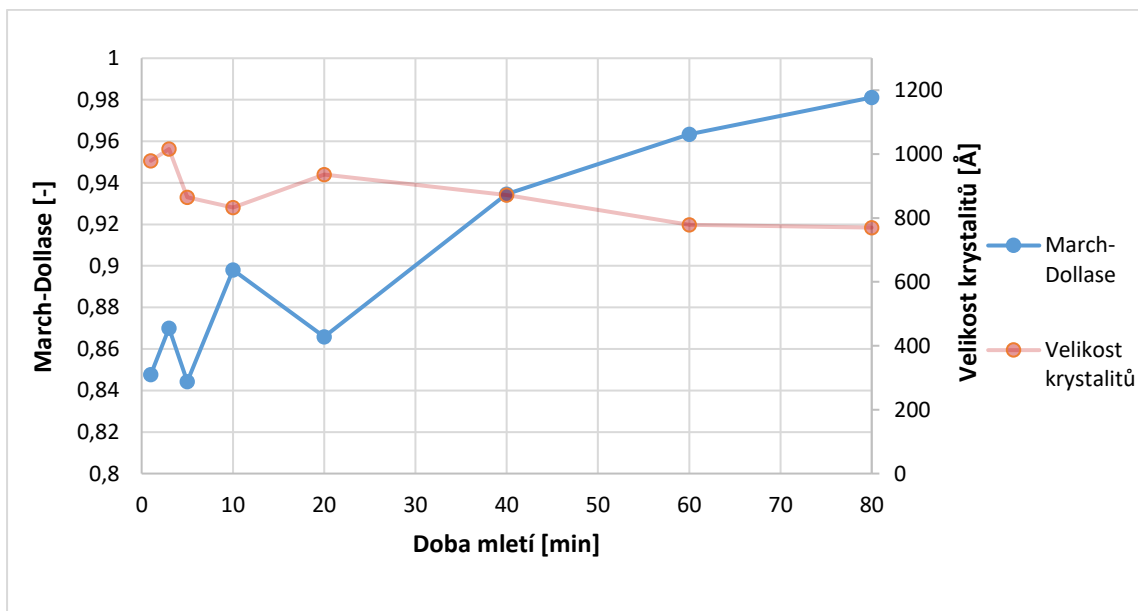


Obr. 53: Vliv mokrého mletí na planetovém mlýnu s 20mm tělesy na sklon k přednostní orientaci

Při použití 20mm těles v planetovém mlýně je znatelný nárůst parametru v prvních 20 minutách, poté se jeho hodnota ustaluje.



Obr. 54: Vliv suchého mletí na vibračním mlýnu na sklon k přednostní orientaci



Obr. 55: Vliv mokrého mletí na vibračním mlýnu na sklon k přednostní orientaci

V případě mletí na vibračním mlýnu hodnota March-Dollaseva parametru narůstá přibližně stejným tempem i v pokročilých dobách mletí. Zdrobňování částic v tomto mlýnu probíhá roztíráním, nikoliv nárazem mlecích těles. Melitelnost částic tedy není limitována velikostí mlecích těles.

5.1.5. Vyhodnocení vlivu různých technologií mletí na tvar zrn

V tabulkách 23 a 24 jsou vloženy snímky z rastrovacího elektronového mikroskopu (REM), všechny uvedené snímky jsou zvětšené 10000×. Byl posuzován vliv technologie mletí na planetovém a vibračním mlýnu na velikost a tvar částic. Snímky byly pořizovány ze vzorků cementu po 10, 20, 40 a 80 minutách mletí.

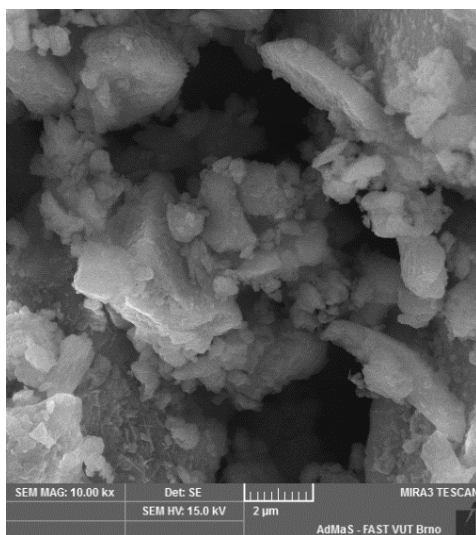
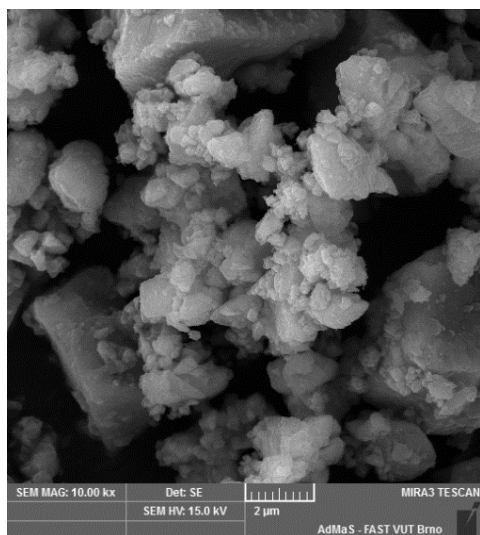
V tabulce 23 jsou snímky, kde byl u obou technologií použit suchý způsob mletí:

Zvětšení 10000x

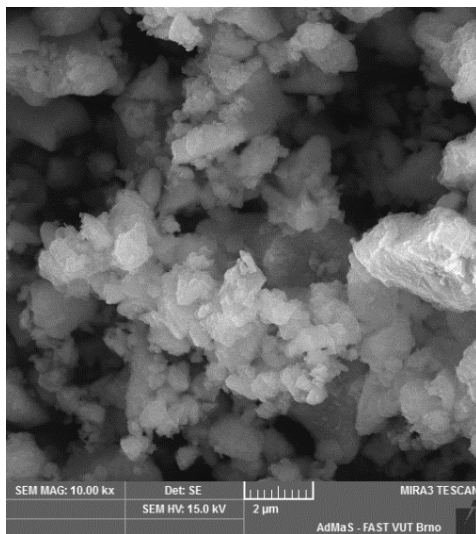
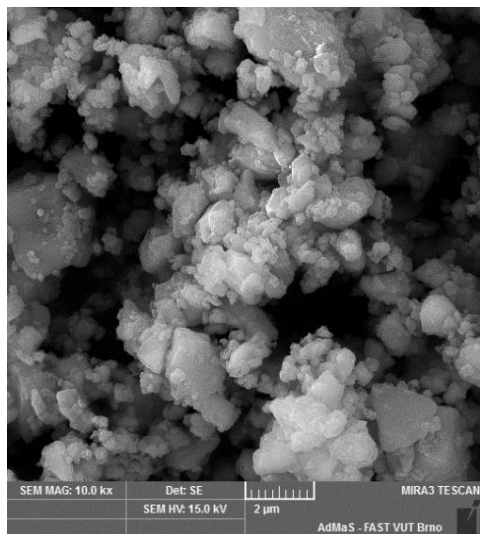
Planetový mlýn, 10mm, suchý

Vibrační mlýn, suchý

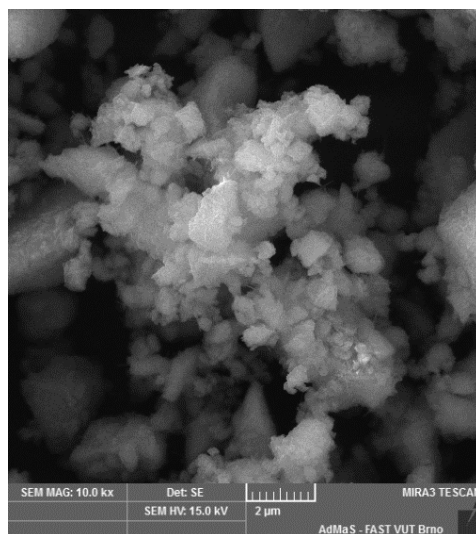
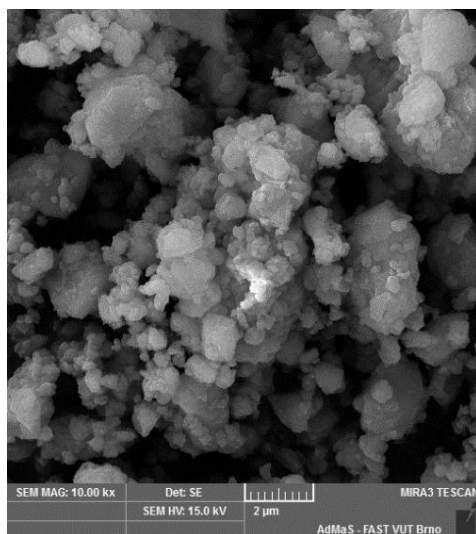
10 min



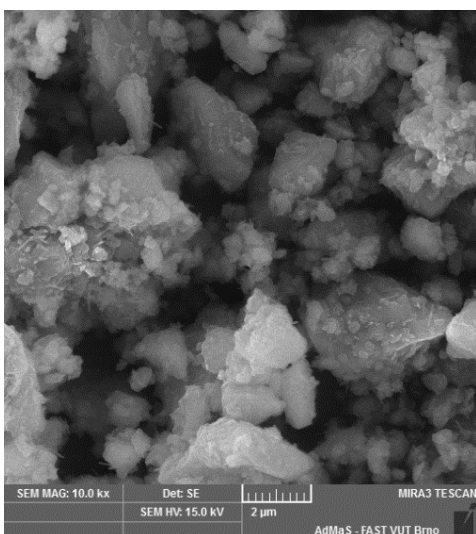
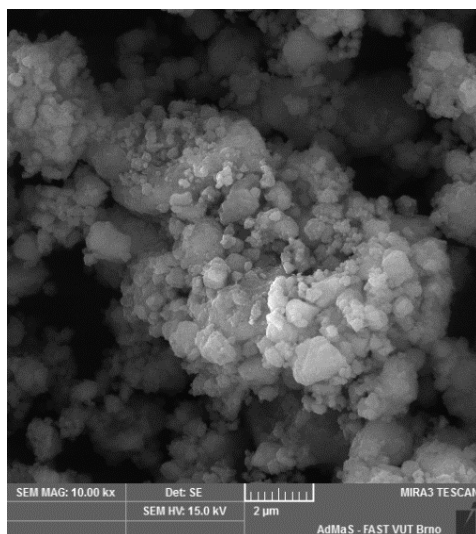
20 min



40 min



80 min



Tab. 23: REM snímky porovnávající mletí na planetovém a vibračním mlýně a jeho vliv na velikost a tvar částic

Rozdíl mezi vlivem planetového a vibračního mlýna na tvar zrn je pozorovatelný již po 10 minutách mletí, kde v případě mletí na vibračním mlýně jsou částice větší než u mletí na planetovém mlýně. I v pokročilých dobách mletí je zřejmé, že planetový mlýn mele intenzivněji a vytváří více aglomerátů, než mlýn vibrační.

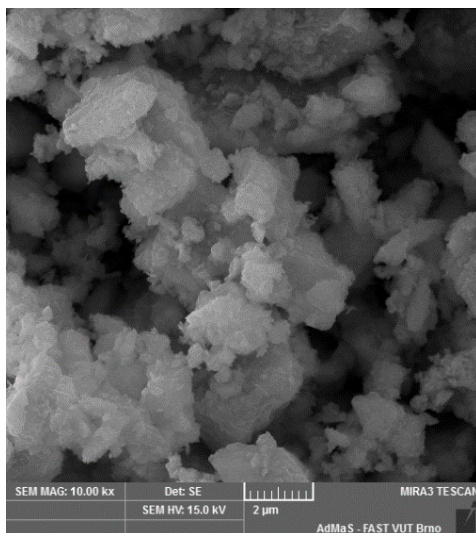
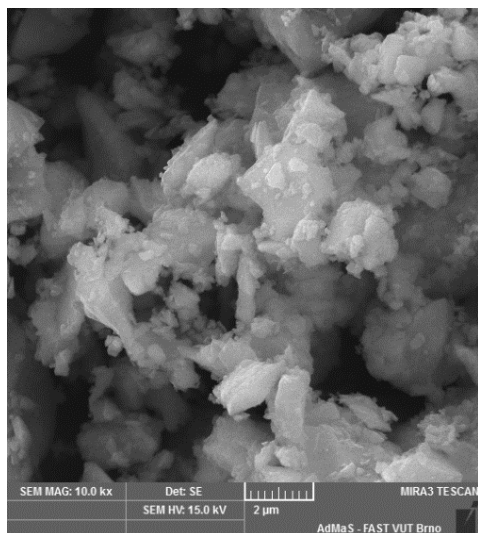
V tabulce 24 jsou snímky, kde byl u obou technologií použit mokrý způsob mletí:

Zvětšení 10000x

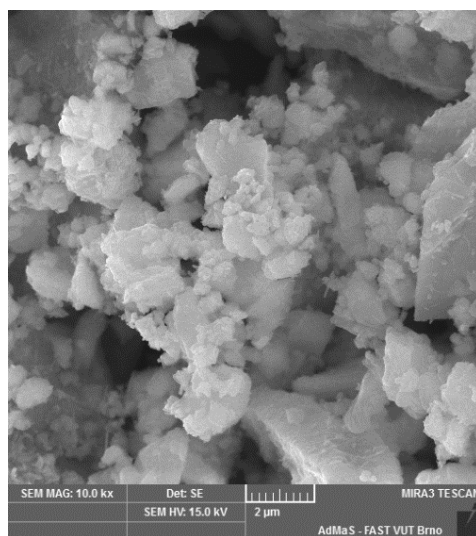
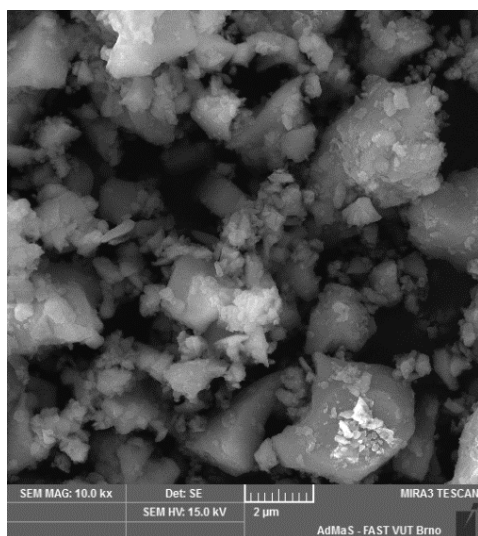
Planetový mlýn, 10mm, mokrý

Vibrační mlýn, mokrý

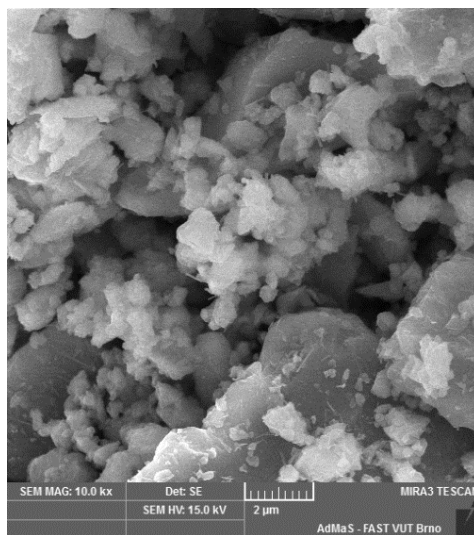
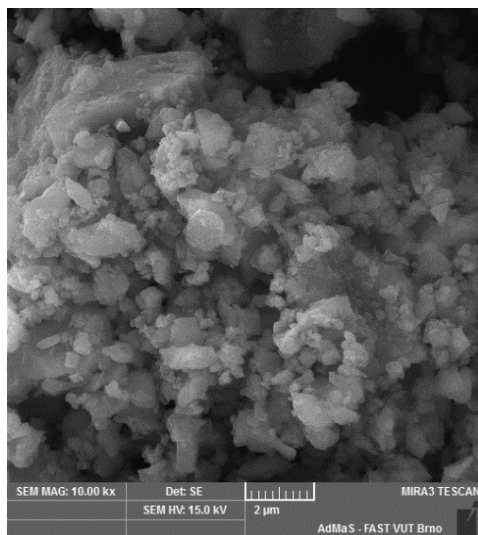
10 min



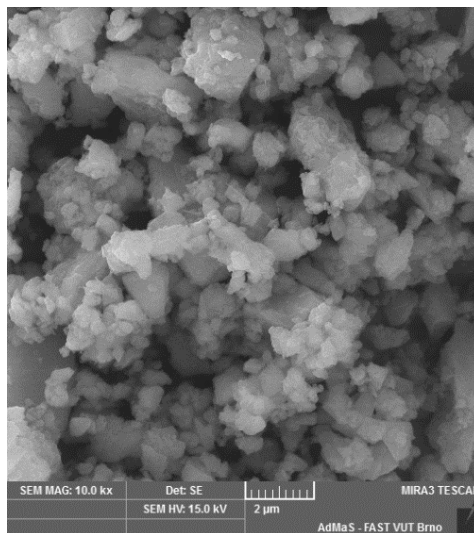
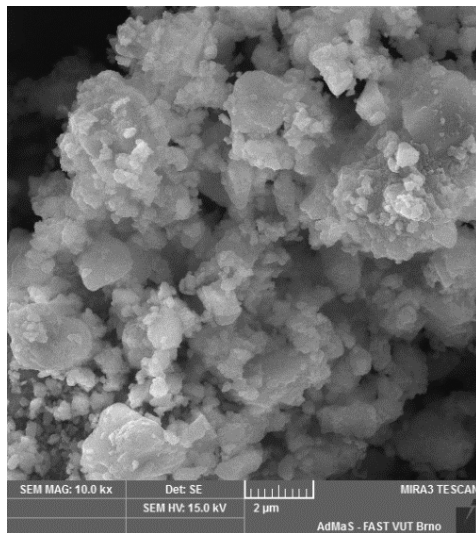
20 min



40 min



80 min



Tab. 24: REM snímky porovnávající mletí na planetovém a vibračním mlýně a jeho vliv na velikost a tvar částic

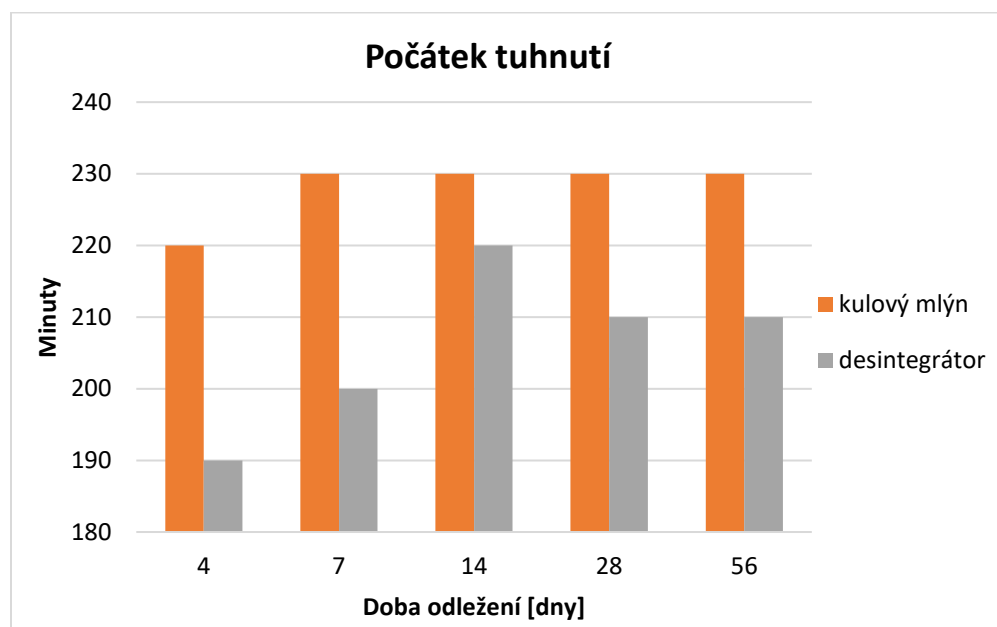
V případě mokrého způsobu nejsou mezi použitými technologiemi natolik výrazné rozdíly, protože mokré mletí zamezuje tvorbu aglomerátů.

Lze zhodnotit, že různé technologie mletí mají různé vlivy na krystalinitu a štěpnost slínekových minerálů, podrobné zhodnocení je uvedeno v diskusi výsledků.

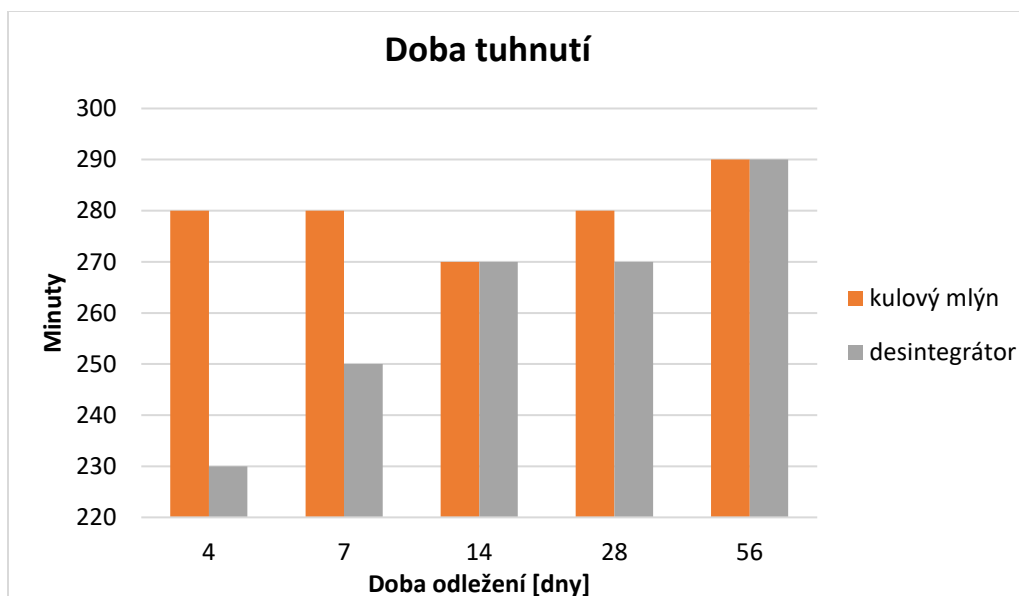
5.2. Etapa 2 – Vliv různých technologií mletí na mechanické vlastnosti portlandského cementu v závislosti na době odležení

5.2.1. Zkouška počátku a doby tuhnutí

Zkouška počátku a doby tuhnutí bylo provedena u cementů připravených konvenční i vysokorychlostní technologií mletí. Rozdíly jsou znázorněny graficky na obr. 56 a obr. 57.



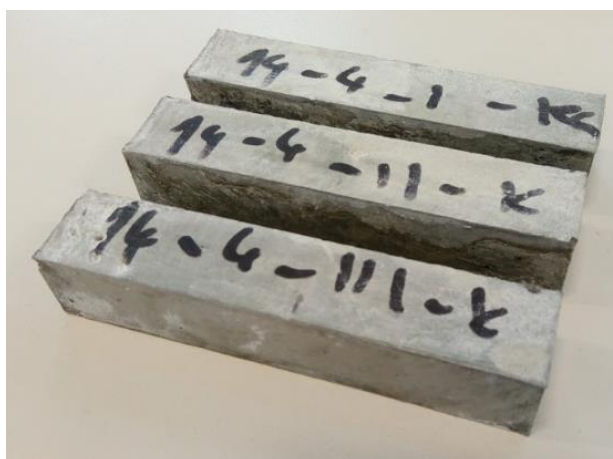
Obr. 56: Grafické znázornění vlivu doby odležení cementu na jeho dobu tuhnutí



Obr. 57: Grafické znázornění vlivu doby odležení cementu na jeho dobu tuhnutí

U naměřených dob počátků a dob tuhnutí jsou mezi použitými technologiemi mletí viditelné rozdíly. Zejména v prvních dnech odležení; po 4 dnech měl cement z desintegrátoru o 30 minut kratší počátek tuhnutí (obr. 56) než cement z kulového mlýna, doba tuhnutí byla kratší o 60 minut (obr. 57). S přibývajícím dnem odležení se tento rozdíl postupně vyrovnává a po 14 dnech už je vliv mechanické aktivace zanedbatelný.

Pro zkoušky pevností v tlaku a v tahu za ohybu byly použity zkušební tělesa o rozměrech 20×20×100 mm (viz obr 58)



Obr. 58: Zkušební tělesa o rozměrech 20×20×100 mm

5.2.2. Zkouška pevností v tahu za ohybu

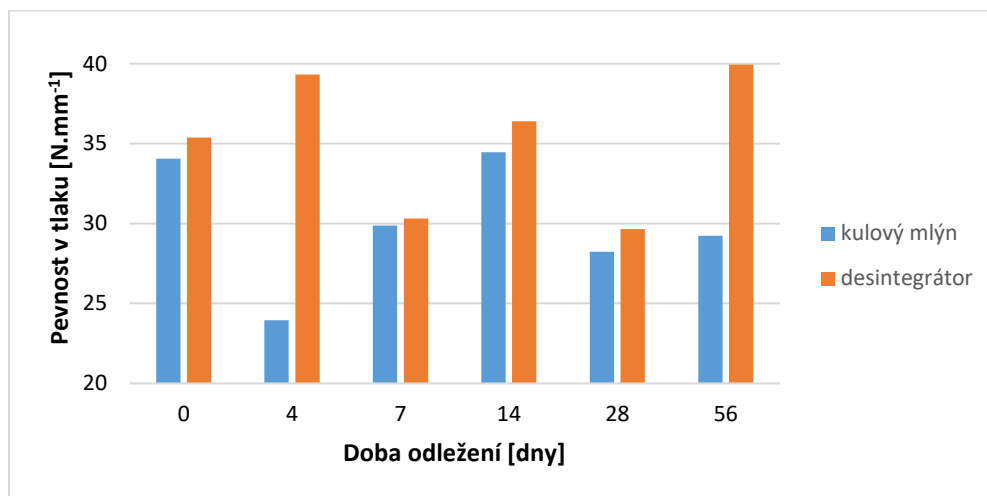
Pevnosti v tahu za ohybu pro všechny doby odležení a zrání jsou uvedeny v tabulce 25:

	Pevnost v tahu za ohybu [N.mm ⁻¹]											
Doba odležení [dny]	0		4		7		14		28		56	
Doba zrání [dny]	kulový	desi	kulový	desi	kulový	desi	kulový	desi	kulový	desi	kulový	desi
1	3,3	4,8	4,7	7,9	5,8	7,5	5,8	5,4	6,5	5,9	6,9	3,9
4	3,5	9,5	6,2	4,9	6,9	6,7	6,9	6,9	7,5	6,4	8,7	5,3
7	3,5	3,4	7,4	6,1	5,9	5,5	6,2	8,0	7,2	5,9	6	5,9
14	3,6	3,4	7,1	6,7	7,1	6,9	6,9	6,2	4,7	5,9	8,4	6,6
28	3,6	4,2	5,4	5,75	7,3	6,8	4,6	6,4	7,1	4,4	8,6	5,9
56	5,3	4,1	8,9	7,1	8,1	7,3	8,0	7,12	7,7	7,6	8,5	9,1

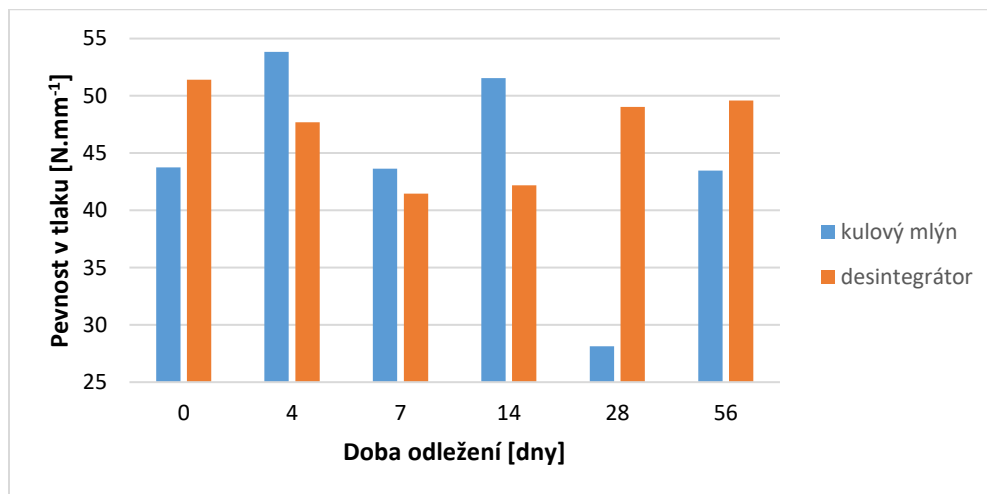
Tab. 25: Pevnosti v tahu za ohybu

5.2.3. Zkouška pevností v tlaku

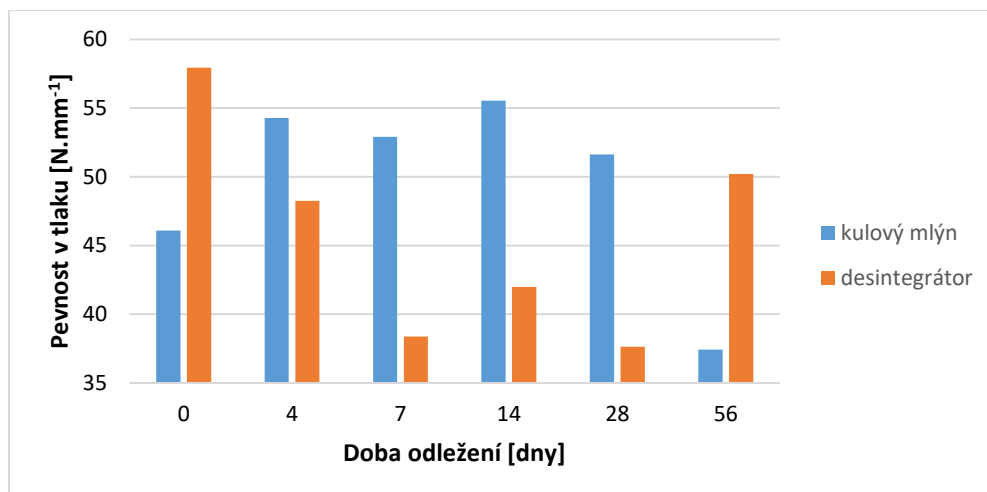
Zkušební trávce použité na zkoušku pevnosti v tahu za ohybu byly poté podrobeny zkoušce pevnosti v tlaku, výsledné pevnosti a jejich průběh v závislosti na dobách zrání a odležení jsou znázorněny v následujících grafech



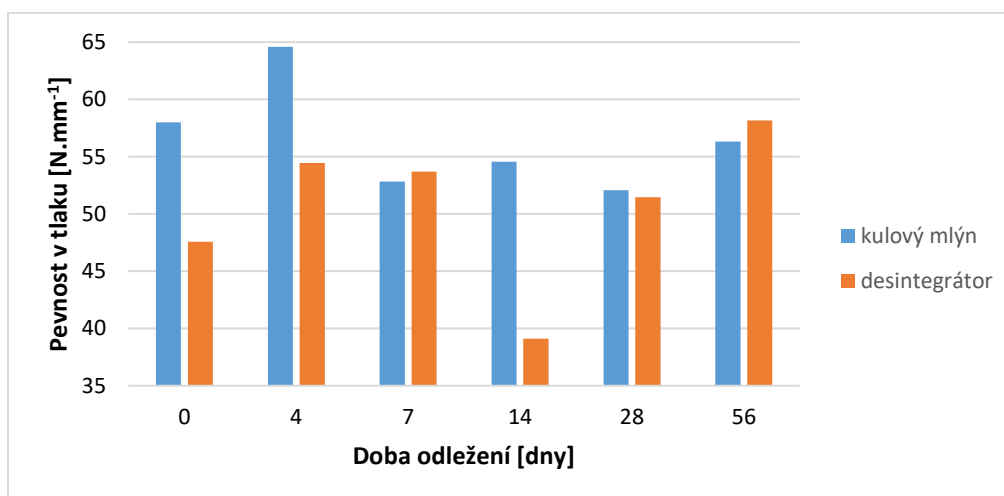
Obr. 59: Vliv doby odležení na pevnosti v tlaku po 1 dni



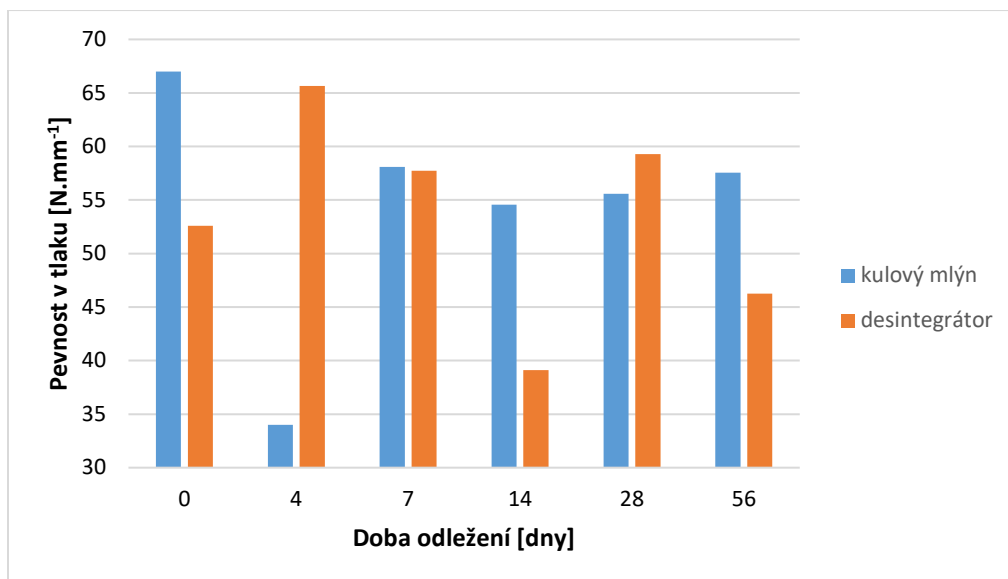
Obr. 60: Vliv doby odležení na pevnosti v tlaku po 4 dnech



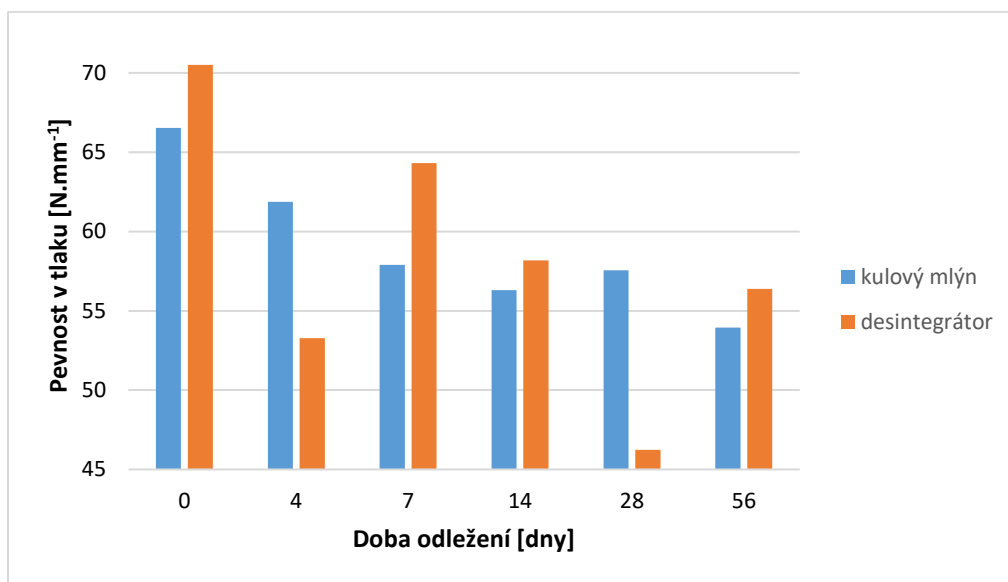
Obr. 61: Vliv doby odležení na pevnosti v tlaku po 7 dnech



Obr. 62: Vliv doby odležení na pevnosti v tlaku po 14 dnech



Obr. 63: Vliv doby odležení na pevnosti v tlaku po 28 dnech



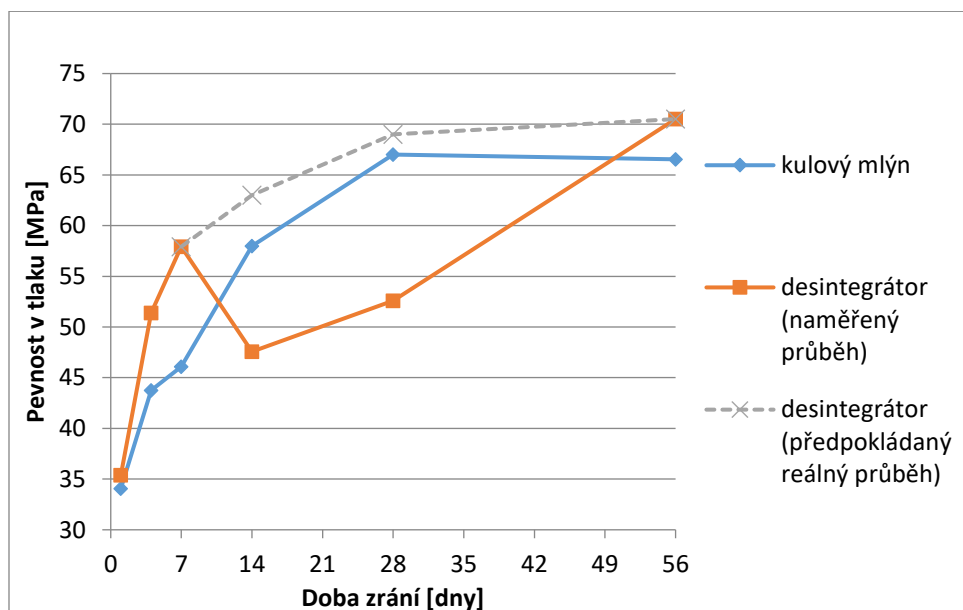
Obr. 64: Vliv doby odležení na pevnosti v tlaku po 56 dnech

U počátečních pevnosti v raných dobách odležení do 7 dnů se dá usuzovat, že zkušební tělesa připravená z cementu mletého na desintegrátoru dosahují vyšších hodnot než u zkušebních těles připravených konvenčním mletím v kulovém mlýně.

Ve většině případů se však výsledky vyvíjí bez jakéhokoliv trendu, možná vysvětlení jsou uvedena v diskusi.

5.2.4. Porovnání vybraných výsledků

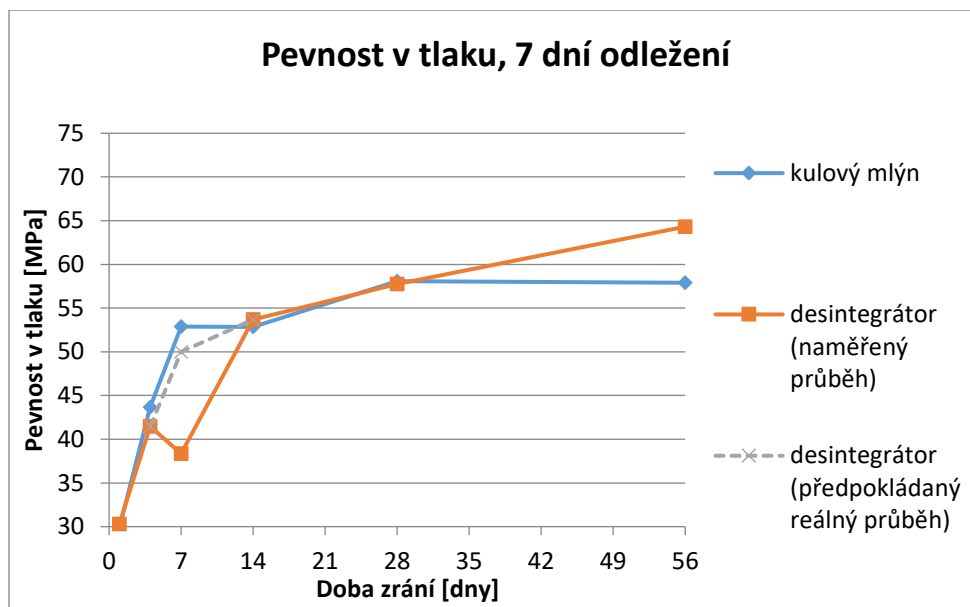
Níže jsou uvedeny vybrané grafické výsledky porovnávající vliv různých technologií mletí na vývin pevností zkušebních těles.



Obr. 65: Graf nárůstu pevností v tlaku při 0 dnech odležení cementu

Z grafu na obr. 65 lze pozorovat vývin pevností cementové pasty, jež byla vytvořena ihned po namletí cementu. Je zřejmé, že výsledné naměřené pevnosti cementu mletého na desintegrátoru po 14 a 28 dnech cementu jsou zatíženy chybou, neboť jsou nižší než pevnosti po 7 dnech. Pokud jsou ale tyto chybné výsledky pominuty a je provedena korekce na základě zbytku průběhu křivky, získáme předpokládaný reálný vývin pevností.

Po provedené korekci je viditelný rozdíl mezi průběhy pevností zkušebních tělech vytvářených z rozdílně mletých cementů. Zejména při počátečních pevnostech lze pozorovat vyšší hodnoty u cementu mletého na vysokorychlostním desintegrátoru, což je charakteristický znak mechanické aktivace cementu, způsoben vyšší reaktivitou aktivovaného cementu.



Obr. 66: Graf nárůstu pevností při 7 dnech odležení cementu

U pevností po 7 dnech odležení (obr. 66) odležení nastala chyba při pevnostech cementové pasty z cementu mletého na desintegrátoru po 7 dnech zrání. Po provedení korekce je zřejmé, že výsledné křivky se do značné míry překrývají. To znamená, že cement mletý na desintegrátoru po 7 dnech odležení již ztratil své výhody oproti cementu mletého na kulovém mlýně, které získal mechanickou aktivací.

U ostatních výsledku bylo zatížení chybou natolik vysoké, že nemělo smysl provádět jakékoliv korekce.

Odchyłky ve výsledcích mohly být způsobeny několika faktory, které jsou rozepsány v diskusi výsledků

6. Diskuse výsledků

6.1. Etapa 1 – Krystalinita a štěpnost slínekových minerálů

Navzdory předem stanovených cílům práce byla zkoumána krystalinita a štěpnost pouze u slínekového minerálu C_3S (alitu), protože Hranický slínek byl silně alitický, a provádět analýzy na ostatních minerálech by bylo při jejich nižším zastoupení problematické. Identifikací charakteristických píků v difrakčním záznamu bylo určeno, že se zde alit vyskytoval v monoklinické krystalografické soustavě.

6.1.1. Sledování vývinu měrných povrchů při použití různých technologií mletí

Při mletí za sucha bylo dosaženo nejvyšších hodnot mletím na planetovém mlýně s 10mm mlecími tělesy, kdy bylo dosaženo $660 \text{ m}^2.\text{kg}^{-1}$, s 20mm tělesy bylo dosaženo $560 \text{ m}^2.\text{kg}^{-1}$. Těchto hodnot bylo dosaženo po 20 minutách mletí a zůstávaly přibližně konstantní po celou dobu mletí 80 minut. Při použití vibračního mlýna bylo dosaženo $530 \text{ m}^2.\text{kg}^{-1}$ po 20 minutách mletí.

Během mletí za mokra bylo dosaženo nejvyšších hodnot opět mletím na planetovém mlýně s 10mm mlecími tělesy, kdy bylo dosaženo $1470 \text{ m}^2.\text{kg}^{-1}$ po 80 minutách mletí. S 20mm tělesy bylo dosaženo $990 \text{ m}^2.\text{kg}^{-1}$ po 60 minutách mletí. Při použití vibračního mlýna bylo dosaženo $1090 \text{ m}^2.\text{kg}^{-1}$ po 80 minutách mletí. Při mokré mletí je výrazně omezen vliv aglomerace, proto měrné povrchy narůstaly po celou dobu mletí. To neplatilo v případě mletí na planetovém mlýně s 20mm tělesy, protože po 60 minutách mletí bylo zřejmě dosaženo limitu, kterého bylo možné docílit s mlecími tělesy této velikosti.

6.1.2. Výpočet velikosti krystalitů

Z hlediska poklesu píků pro zvolené roviny štěpnosti v průběhu mletí je zřejmé, že mletí na mlýně McCrone a na vibračním mlýně suchým způsobem je pro zachování struktury alitu nejvýhodnější, protože v těchto případech byl u daných píků pozorován nejmenší pokles. U ostatních technologií mletí docházelo k významným poklesům píků ve všech 3 rovinách štěpnosti, zejména při použití planetového mlýna s 10mm mlecími tělesy na mokrý i suchý způsob, nebo při použití vibračního mlýna na mokrý způsob.

Vibrační mletí mokrým způsobem mělo na pokles píků mnohem větší vliv než vibrační mletí suchým způsobem. Tato skutečnost je pravděpodobně způsobena tím že během suchého

mletí se materiál nahromadí mezi prstenci a utlumuje tak efektivitu mletí, zatímco během mokrého mletí se suspenze samovolně rozlévá po celém mlecím prostoru a mletí je tak efektivnější.

Vlivy rozdílných technologií mletí na změny velikostí krystalitů jsou u všech 3 rovin štěpnosti podobného trendu, proto zde jsou podrobněji rozepsány pouze výsledky pro hlavní rovinu štěpnosti 10-1:

V případě mletí na mlýnu McCrone probíhala změna velikosti krystalitů především v prvních 5 - 10 minutách mletí, kdy bylo dosaženo velikosti krystalitu 700 Å a poté se již tyto hodnoty příliš neměnily. To je jedna z charakteristik tohoto mlýna, protože je uzpůsoben k přípravě vzorků na XRD analýzu a nepoškozuje strukturu materiálu. Při použití jiných mlýnů pokračovala desktrukce krystalitů i v pokročilých dobách mletí.

Při suchém mletí na planetovém mlýně s 10 mm tělesy byly krystality zdrobněny na 600 Å, tato velikost se ustálila po 40 minutách. Při mokrému způsobu byly se stejnými mlecími tělesy krystality zmenšeny na 520 Å při 80 minutách mletí.

Při mletí na planetovém mlýně s 20 mm tělesy byly krystality zdrobněny na 640 Å, při 80 minutách mletí. To bylo stejné pro suchý i mokrý způsob mletí

Při mletí na vibračním mlýně bylo po 80 minutách dosaženo velikosti krystalitů 730 Å u suchého, a 760 Å u mokrého způsobu. Protože mokrému mletí na vibračním mlýně docházelo k výraznému poklesu píků, očekávala se i větší změna ve velikosti krystalitů. Je možné, že vzestup pozadí ovlivnil hodnoty naměřených pološírek, vypočítané velikosti krystalitů tedy mohly být zkreslené

Největší velikosti krystalitů před korekcí se pohybují kolem hodnot 800 Å, nejmenší přibližně 300 Å, což je rozsah 30 – 80 nm. Tudíž je v stanovitelé oblasti přístroje, která sahá až po cca 200 nm. U krystalitů, jejichž velikost sahá blíž k horní hranici je zatížení chybou větší (cca 10 nm), u menších krystalitů je zatížení chybou slabší (5 – 10 nm). Pro stanovení velikosti krystalitů jde o významné odchylky, proto bylo nutné provést korekci na přístrojové rozšíření.

6.1.3. Výpočet míry přednostní orientace (March-Dollasův parametr)

Výsledky jasně naznačují, že alit je v rovině štěpnosti 10-1 přednostně orientován. Lze pozorovat, že míra přednostní orientace klesá (March-Dollasův parametr roste) za současného poklesu velikosti krystalitů. Pokles míry přednostní orientace je tedy dan změnou tvaru krystalitů.

V případě mletí na mlýnu McCrone probíhala hlavní změna March-Dollasova parametru stejně jako změna velikosti krystalitů především v prvních 5 - 10 minutách mletí, kdy bylo dosaženo hodnoty parametru 0,946 a během zbytku mletí se hodnota pozvolna zvyšovala až na 0,971.

Při suchém mletí na planetovém mlýně s 10 mm tělesy bylo po 40 minutách dosaženo téměř hodnoty 1, přednostní orientace tedy v této rovině štěpnosti zcela vymizela. Při mokrému způsobu byla se stejnými mlecími tělesy dosažena opět vysoká hodnota 0,995 po 80 minutách mletí.

Při mletí na planetovém mlýně s 20 mm tělesy bylo při suchém i mokrému mletí dosaženo hodnoty parametru přibližně 0,98 po 80 minutách mletí.

Při mletí na vibračním mlýně bylo po 80 minutách dosaženo hodnot parametru 0,915 u suchého a 0,981 u mokrého způsobu

Pokud March-Dollasův parametr dosahuje hodnoty 1, jsou krystaly ve vzorku naprosto náhodně orientovány, tedy mají přibližně sférický tvar. Tohoto stavu bylo téměř dosaženo při mletí na planetovém mlýně s 10mm tělesy, kdy bylo mletí ze všech technologií nejefektivnější.

6.1.4. Vyhodnocení vlivu různých technologií mletí na tvar zrn (REM)

Byla porovnávána technologie mokrého a suchého mletí v planetovém mlýně s 10 mm mlecími tělesy a mletí pomocí vibračního mlýna. Pořízené snímky byly 10000× zvětšené.

V případě suchého mletí je již po 10 minutách mletí viditelný rozdíl mezi použitými technologiemi mletí. U vibračního mletí převažoval poměr větších zrn v řádu jednotek mikrometrů nad menšími částicemi, zatímco v případě mletí na planetovém mlýně již převažoval poměr menších částic. Od 20. minuty dále u obou technologií dochází ke shlukování aglomerátů. V každém čase mletí, kdy byly pořizovány snímky, se technologie mletí na planetovém mlýně z hlediska zdrobňování zrn jeví jako účinnější.

V případě mokrého mletí nejsou mezi použitými technologiemi natolik výrazné rozdíly. U obou případů však lze pozorovat pokles tvorby aglomerátů, což je jedna z charakteristik tohoto způsobu mletí.

6.2. Etapa 2 – Vliv různých technologií mletí na mechanické vlastnosti portlandského cementu v závislosti na době odležení

Cílem tohoto experimentu byla úvodní studie vlivu doby odležení portlandského cementu od okamžiku mletí na jeho výsledné fyzikálně-mechanické vlastnosti, eventuálně sledování možných souvisejících efektů mechanické aktivace portlandského cementu. Porovnávaly se technologie konvenčního mletí na kulovém mlýně a vysokorychlostního mletí na desintegrátoru.

6.2.1. Zkouška počátku a doby tuhnutí

Zkouškou počátku a doby tuhnutí byl prokázán vliv doby odležení, především v raných stádiích odležení do 7 dní. Po 4 dnech odležení měl cement z desintegrátoru o 30 minut kratší počátek tuhnutí než cement z kulového mlýna, doba tuhnutí byla kratší o 50 minut. Po 7 dnech odležení měl cement z desintegrátoru opět kratší počátek i dobu tuhnutí o 30 minut. Od 14 dní dále se rozdíl mezi počátky tuhnutí pohybuje v rozmezí 10 – 20 minut, doby tuhnutí jsou odtud vyrovnané.

Do 7 dní odležení je tedy u cementu mletého na desintegrátoru prokazatelný efekt mechanické aktivace, který od této doby postupně mizí.

6.2.2. Zkouška pevností v tahu za ohybu

Výsledky dosahovaly značných odchylek, ale u raných stádiích odležení lze u počátečních pevností pozorovat mírný vzestup hodnoty u zkušebních těles z cementu mletého na desintegrátoru.

6.2.3. Zkouška pevností v tlaku

U pevností v tlaku po 4 dnech odležení je po korekci evidentně chybných hodnot viditelný rozdíl mezi vývinem pevností zkušebních těles z cementu mletého na kulovém mlýně a cementu po mletím v desintegrátoru.

U pevností po 7 dnech odležení, při korekci evidentně chybných hodnot, je zřejmé, že výsledné křivky se do značné míry překrývají. To zřejmě znamená, že z cement mletého na desintegrátoru po 7 dnech již vymizel efekt mechanické aktivace.

U ostatních výsledku bylo zatížení chybou natolik vysoké, že již nebyl smysl v provádění dalších korekcí. Chyby, kterou byly výsledky pevností v tahu za ohybu a v tlaku zatíženy, mohly být způsobeny několika příčinami

Během zkoušek byla prováděna fotodokumentace, která byla později důkladně analyzována za účelem nálezu příčiny velkého zatížení chybou při výsledcích.

V době provádění experimentu ještě nebyla dostupná hlava lisu umožňující provádění tlakových zkoušek na tělesech 20×20 mm. Proto bylo použito provizorní řešení pomocí distančních podložek.



Obr. 67: Zkouška pevnosti v tlaku, vliv distančních podložek na chování lisu

Analýzou fotografických záznamů bylo dosaženo závěru, že laboratorní lis bez příslušné hlavy nástavce není způsobilý ke zkoušce těles 20×20 mm. Lis je schopen se přizpůsobit nedokonale rovnoběžným plochám zkušebních těles tak, že jeho horní pohyblivá část změní svůj úhel podle rovin zkušebního tělesa. Tato vlastnost lisu však není přizpůsobena ke zkoušení těles s distančními podložkami, které byly nutné ke zkoušce těles 20×20 a navíc poměrně opotřebené. Někdy proto nastal případ, kdy se horní část lisu přizpůsobila nedokonalé rovině distanční

podložky a tím pádem byly skutečné rozměry tlačené plochy zcela odlišné od předpokládaných rozměrů 20×20 mm (viz obr. 67). Tím pádem byly do experimentu vnášeny nepředvídatelné odchylky.

Jistý vliv doby odležení cementu z hlediska konvenčního a vysokorychlostního mletí však byl prokázán, ačkoliv jen v raných stádiích odležení. I v těchto případech však efekt mechanické aktivace rychle ustupoval. Toto pozorování by mohlo být v souladu s dostupnou literaturou [38] proto má smysl se problematikou dále zabývat. Bylo by však vhodné experiment znovu namodelovat, se zaměřením na pozorování vlivu doby odležení zejména v krátkých časových intervalech od 0 do 4 dnů při použití většího množství zkušebních těles. Důraz by měl být kladen rovněž na provádění tlakových zkoušek tak, aby do experimentu nebyly vnášeny chyby nesprávným přizpůsobením lisu.

7. Závěr

V této práci byly stanoveny 2 hlavní cíle, které byly splněny.

V první etapě bylo cílem stanovit vliv různých technologií mletí na krystalinitu a štěpnost slínekových minerálů pomocí sledování vývoje měrných povrchů, porovnávání tvaru a velikosti zrn na snímcích z rastrového elektronového mikroskopu a především pomocí XRD analýzy

Dále bylo cílem sledovat vliv doby odležení od doby namletí portlandského cementu na jeho výsledné fyzikálně-mechanické vlastnosti. Na čerstvé cementové maltě byly stanoveny počátky a doby tuhnutí, na zkušebních tělesech byly prováděny zkoušky v tahu za ohybu a v tlaku.

7.1. Etapa 1 – Krystalinita a štěpnost slínekových minerálů

Přestože byla etapa zaměřená na všechny slínekové minerály, nakonec byl sledován pouze minerál alit, protože byl jako jediný dobře identifikovatelný. Pro příští experimenty doporučuji zvolit cement, který má větší procento zastoupení ostatních slínekových minerálů, eventuálně provést výrob modelového cementu s obsahem zaměřeným na jednotlivé slínekové minerály.

Vliv mletí na krystalinitu a štěpnost alitu byl prokázán, zejména v hlavní rovině štěpnosti, kde během mletí klesá míra přednostní orientace a krystality tedy mění svůj tvar z podlouhlého na pravidelnější.

Největší vliv na štěpnost i změnu v přednostní orientaci byl prokázán během mletí na planetovém mlýně s 10mm mlecími tělesy, čemuž nasvědčují poklesy píků ve zvolených rovinách štěpnosti, změny ve velikostech krystalitů i nárůst March-Dollasova indexu během mletí. Naopak jako nejšetnější se vůči krystalinitě alitu jevílo mletí na mlýně March-Dollas, což je účel, pro který byl tento mlýn sestaven.

7.2 Etapa 2 – Vliv různých technologií mletí na mechanické vlastnosti portlandského cementu v závislosti na době odležení

V brzkých časech odležení po namletí lze v případě vysokorychlostního mlýna pozorovat jevy mechanické aktivace, které se rychle vytrácejí.

Proto navrhuji namodelovat experiment znovu tak, aby se zaměřoval na brzké doby odležení zkoušením většího množství vzorků. Současně navrhuji upravit provádění tlakové zkoušky tak, aby nedocházelo ke vnášení chyb nepřesným přiléháním tlačných ploch lisu.

Seznam použitých zdrojů

- [1] BÁRTA, R.: Chemie a technologie cementu. Praha: Nakladatelství Československé akademie věd, 1961.
- [2] VAVŘÍN, F.: Maltoviny. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1980.
- [3] FRIDRICHOVÁ, M.: Maltoviny II, přednášky, Vysoké učení technické v Brně, 2013.
- [4] ŠAUMAN, Z.: Maltoviny I. Skripta, Vysoké učení technické v Brně, 1993.
- [5] SLÍVA, A. Základy zařízení úpraven. Technická univerzita VŠB, 2011.
- [6] SEDLÁČKOVÁ V., SEDLÁČEK P. Přípravné procesy, Technická univerzita VŠB 2004.
- [7] WALTER M.: Diplomová práce: Vlastnosti portlandských cementů s ohledem na ekonomickou a ekologickou efektivitu výroby, Vysoké učení technické v Brně, 2012.
- [8] ŠVÉDA M.: Bakalářská práce: Vliv různých technologií mletí na vlastnosti Portlandského cementu, Vysoké učení technické v Brně, 2014.
- [9] FOTOHI B.: A study of mechanochemical activation in solid-state synthesis of advanced ceramic composites, The university of Birmingham, 2010.
- [10] Understanding Cement [online]. 2005 [cit. 2014-05-17]. Dostupné z: <http://www.understanding-cement.com/mill.html>
- [11] BALÁŽ P.: Mechanochemistry in nanoscience and minerals, 2008.
- [12] DOBROVOLNÝ P. Diplomová práce: Možnosti využití skelného recyklátu pro přípravu směsných cementů, Vysoké učení technické v Brně, 2015.
- [13] Exapro [online]. 2004 [cit. 2014-05-17]. Dostupné z: <http://www.exapro.com/used-ppsp-prerov-mmo-280-stainless-steel-pin-mill-120kghour-pe108104/>
- [14] MAGISTRI M.,PRESTI A.L.: World Cem: Influence of grinding aids. 2007.
- [15] HINT J.: Silikattechnik, VerlagfürBauwesen, Berlin, 1970.

- [16] BOND F. C.: Crushing and grinding calculations Part I, British Chemical Engineering 6 1961.
- [17] PIETSCH W.: Agglomeration processes, 2002.
- [18] HALLIDAY D., RESNICK R., WALKER J.: Vysokoškolská učebnice obecné fyziky, Vutium a Prometheus, Praha, 2001.
- [19] CONNOLLY J.: Introduction to X-Ray Powder Diffraction, 2005.
- [20] KAEUBLE E.: Handbook of X-Rays, 1967.
- [21] [cit.2016-9-11]. Dostupné z: <http://www.ped.muni.cz/wphy/fyzvla/>
- [22] ČAPKOVÁ P.: RTG Difrakce v materiálovém vzorku, Přírodovědecká fakulta Univerzity J.E. Purkyně V Ústí nad Labem, 2011.
- [23] SLAVÍČEK K.: Diplomová práce : Vliv teploty a izotermních výdrží na rekrytalizaci hydroxylapatitu a fázové složení recentních kostí, Vysoké učení technické v Brně, 2015.
- [24] DANIŠ S.: Programy na rietveldovskou analýzu. Fullprof a GSAS [online]. [cit. 10. 11. 2016]. Dostupné z: <http://www.xray.cz/xray/csca/kol2003/danis.htm>
- [25] FEJDI P., HOLOCSY A.: Relationship between crystal morphology and preferred orientation in polycrystalline specimens for diffraction experiments, Bratislava, 2001.
- [26] VŠIANSKÝ, D.: “ Stanovení velikosti krystalitů - metodika a aplikace v praxi [online]. [cit.2016-5-10].. Dostupné z : <http://www.silis.cz/online/keramicky-zpravodaj-03-04-2013/index.html#/1/zoomed>. Keramický spravodaj
- [27] RAVASZOVÁ S.: Bakalářská práce: Studie vlivu mlecího procesu na vlastnosti alitu, Vysoké učení technické v Brně, 2016.
- [28] DUNSTETTER, F., NOIRFNTAINE, M.N., COURTIAL, M.: Polymorphism of tricalcium silicate, the major compound of Portland cement clinker: 1. Structural data: review and unified analysis. [online]. 2006. Vol. 36, no. 1. [cit.2016-7-12]. Dostupné z : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884604005137>.

- [29] COURTIAL, M.: NOIRFONTAINE, M.N., DUNSTETTER, F., GASECKI, G.
Polymorphism of Tricalcium Silicate in Portland cement : A fast visual identification of structure and superstructure. Powder Diffraction [online]. 2003. Vol. 18, no. 1. [cit.2016-7-12], dostupné z: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00278373/document>.
- [30] HLAVÁČ, J.: (1981). Základy technologie silikátů. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1981.
- [31] TKÁČOVÁ, K.: Mechanical Activation of Minerals. Amsterdam: Elsevier, 1989. Developments in mineral processing.
- [32] MUSCI G., RÁCZ Á., MÁDAI V.: Mechanical activation of cement in stirred media mill, 2012 [online], [cit.2016-7-12]. Dostupné z <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591012006705>
- [33] [cit.2016-11-12]. Dostupné z. <http://www.retsch.cz/cz/produkty/mleti/kulove-mlyny/mccrone-xrd-mill/>
- [34] LACH, V., DAŇKOVÁ, M.: Mikrostruktura stavebních látek. 2, Vysoké učení technické v Brně, 1991.
- [35] WITZKE T., FÜLLMANN T.: Influence of sample preparation of clinker on Rietveld quantification results and crystallite size, The Netherlands.
- [36] SCHLÄFER D., WALKER T., MATTERN N., GRÜNBERGER W., HINZ D.?
Analysis of texture distribution in NdFeB hard magnets by means of X-ray diffraction in Bragg-Brentano geometry, Dresden, 1995
- [37] COURTIAL M.: Polymorphism of tricalcium silicate in portland cement: a fast visual identification of structure and superstructure, Université d' Artois, France
- [38] Inovativní potenciál vysokoenergetického a vysokorychlostního mletí – zkušenosti z výzkumu a výrobní praxe v ČR, Praha, 2014

Seznam obrázků

- Obr. 1: Krystalová struktura alitu
- Obr. 2 – Určování modifikací alitu z difraktogramu
- Obr. 3: Krystalová struktura belitu
- Obr. 4: Krystalová struktura trikalciumaluminátu
- Obr. 5: Krystalová struktura trikalciumaluminátferritu
- Obr. 6: Vnitřní prostor kulového mlýna
- Obr. 7: Pohyb mlecích těles v kulovém mlýně v závislosti na rychlosti otáčení
- Obr. 8: Princip mletí v planetovém mlýně
- Obr. 9: Mechanismy vazeb zodpovědné za aglomeraci
- Obr. 10: Interakce částic v průběhu času během mletí
- Obr. 11: Uspořádání struktury pevných látek
- Obr. 12: Grafické znázornění Braggova zákona
- Obr. 13: Vznik rtg difraktogramu - Debyeogramu při detekci na plošný detektor
- Obr. 14: Schéma práškového difraktometru
- Obr. 15: Williamson-hallův graf
- Obr. 16: Graf závislosti různých parametrů mletí na obsah alitu dle Rietveldovy metody
- Obr. 17: Graf závislosti různých parametrů mletí na obsah belitu dle Rietveldovy metody
- Obr. 18: Schéma postupu etapy 1
- Obr. 19: Schéma postupu etapy 2
- Obr. 20: Difraktogram vstupního cementu
- Obr. 21: Charakteristické píky, které vedly k identifikaci typu krystalové mřížky alitu [37]
- Obr. 22: Zvolené krystalografické roviny 211, 10-1 a 41-1
- Obr. 23: Vývin měrných povrchů u mletí suchým způsobem
- Obr. 24: Vývin měrných povrchů u mletí na planetovém mlýně s 20mm tělesy, suchý způsob
- Obr. 25: Změna píku alitu v rovině štěpnosti 211 během mletí na mlýnu McCrone
- Obr. 26: Změna píku alitu v rovině štěpnosti 211 během mletí na planetovém mlýnu s 10mm tělesy za sucha
- Obr. 27: Změna píku alitu v rovině štěpnosti 211 během mletí na planetovém mlýnu s 20mm tělesy za sucha

Obr. 28: Změna píku alitu v rovině štěpnosti 211 během mletí na planetovém mlýnu s 10mm tělesy za mokra

Obr. 29: Změna píku alitu v rovině štěpnosti 211 během mletí na planetovém mlýnu s 20mm tělesy za mokra

Obr. 30: Změna píku alitu v rovině štěpnosti 211 během mletí na vibračním mlýnu za sucha

Obr. 31: Změna píku alitu v rovině štěpnosti 211 během mletí na vibračním mlýnu za mokra

Obr. 32: Vliv technologie mletí na vývin velikosti krystalitů, rovina štěpnosti 211

Obr. 33: Změna píku alitu v rovině štěpnosti 10-1 během mletí na mlýnu McCrone

Obr. 34: Změna píku alitu v rovině štěpnosti 10-1 během mletí na planetovém mlýnu s 10mm tělesy za sucha

Obr. 35: Změna píku alitu v rovině štěpnosti 10-1 během mletí na planetovém mlýnu s 20mm tělesy za sucha

Obr. 36: Změna píku alitu v rovině štěpnosti 10-1 během mletí na planetovém mlýnu s 10mm tělesy za mokra

Obr. 37: Změna píku alitu v rovině štěpnosti 10-1 během mletí na planetovém mlýnu s 20mm tělesy za mokra

Obr. 38: Změna píku alitu v rovině štěpnosti 10-1 během mletí na vibračním mlýnu za sucha

Obr. 39: Změna píku alitu v rovině štěpnosti 10-1 během mletí na vibračním mlýnu za mokra

Obr. 40: Vliv technologie mletí na vývin velikosti krystalitů, rovina štěpnosti 10-1

Obr. 41: Změna píku alitu v rovině štěpnosti 41-1 během mletí na mlýnu McCrone

Obr. 42: Změna píku alitu v rovině štěpnosti 41-1 během mletí na planetovém mlýnu s 10mm tělesy za sucha

Obr. 43: Změna píku alitu v rovině štěpnosti 41-1 během mletí na planetovém mlýnu s 20mm tělesy za sucha

Obr. 44: Změna píku alitu v rovině štěpnosti 41-1 během mletí na planetovém mlýnu s 10mm tělesy za mokra

Obr. 45: Změna píku alitu v rovině štěpnosti 41-1 během mletí na planetovém mlýnu s 20mm tělesy za mokra

Obr. 46: Změna píku alitu v rovině štěpnosti 41-1 během mletí na vibračním mlýnu za sucha

Obr. 47: Změna píku alitu v rovině štěpnosti 41-1 během mletí na vibračním mlýnu za mokra

Obr. 48: Vliv technologie mletí na vývin velikosti krystalitů, rovina štěpnosti 41-1

Obr. 49: Vliv mletí na mlýnu McCrone na sklon k přednostní orientaci.

Obr. 50: Vliv suchého mletí na planetovém mlýnu s 10mm tělesy na sklon k přednostní orientaci

Obr. 51: Vliv mokrého mletí na planetovém mlýnu s 10mm tělesy na sklon k přednostní orientaci

Obr. 52: Vliv suchého mletí na planetovém mlýnu s 20mm tělesy na sklon k přednostní orientaci

Obr. 53: Vliv mokrého mletí na planetovém mlýnu s 20mm tělesy na sklon k přednostní orientaci

Obr. 54: Vliv suchého mletí na vibračním mlýnu na sklon k přednostní orientaci

Obr. 55: Vliv mokrého mletí na vibračním mlýnu na sklon k přednostní orientaci

Obr. 56: Grafické znázornění vlivu doby odležení cementu na jeho dobu tuhnutí

Obr. 57: Grafické znázornění vlivu doby odležení cementu na jeho dobu tuhnutí

Obr. 58: Zkušební tělesa o rozměrech 20×20×100 mm

Obr. 59: Vliv doby odležení na pevnosti v tlaku po 1 dni

Obr. 60: Vliv doby odležení na pevnosti v tlaku po 4 dnech

Obr. 61: Vliv doby odležení na pevnosti v tlaku po 7 dnech

Obr. 62: Vliv doby odležení na pevnosti v tlaku po 14 dnech

Obr. 63: Vliv doby odležení na pevnosti v tlaku po 28 dnech

Obr. 64: Vliv doby odležení na pevnosti v tlaku po 56 dnech

Obr. 65: Graf nárůstu pevností v tlaku při 0 dnech odležení cementu

Obr. 66: Graf nárůstu pevností při 7 dnech odležení cementu

Obr. 67: Zkouška pevnosti v tlaku, vliv distančních podložek na chování lisu

Seznam tabulek

- Tab. 1: Procentuální zastoupení oxidů ve slínku
- Tab. 2: Přehled vlastností slínkových minerálů
- Tab. 3: Základní krystalové soustavy
- Tab. 4: Chemické složení portlandského slínku Hranice
- Tab. 5: Chemické složení chemosádrovce Pregips
- Tab. 6: Procentuální zastoupení minerálů ve slínku
- Tab. 7: Mřížkové parametry monoklinického alitu
- Tab. 8: Naměřené pološířky píků v rovině 211
- Tab. 9: Velikost krystalitů před korekcí v rovině 211
- Tab. 10: Hodnoty pološířek standardu LaB₆ pro rovinu štěpnosti 211
- Tab. 11: Pološířky po korekci na přístrojové rozšíření v rovině 211
- Tab. 12: Velikost krystalitů v rovině 211
- Tab. 13: Naměřené pološířky píků v rovině 10-1
- Tab. 14: Velikost krystalitů před korekcí v rovině 10-1
- Tab. 15: Hodnoty pološířek standardu LaB₆ pro rovinu štěpnosti 10-1
- Tab. 16: Pološířky po korekci na přístrojové rozšíření v rovině 10-1
- Tab. 17: Velikost krystalitů v rovině 10-1
- Tab. 18: Naměřené pološířky píků v rovině 41-1
- Tab. 19: Velikost krystalitů před korekcí v rovině 41-1
- Tab. 20: Hodnoty pološířek standardu LaB₆ pro rovinu štěpnosti 41-1
- Tab. 21: Pološířky po korekci na přístrojové rozšíření v rovině 41-1
- Tab. 22: Velikost krystalitů v rovině 41-1
- Tab. 23: REM snímky porovnávající mletí na planetovém a vibračním mlýně a jeho vliv na velikost a tvar částic
- Tab. 24: REM snímky porovnávající mletí na planetovém a vibračním mlýně a jeho vliv na velikost a tvar částic
- Tab. 25: Pevnosti v tahu za ohybu