



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

ZVYŠOVÁNÍ UŽITNÝCH VLASTNOSTÍ HLINITOKŘEMIČITÝCH ŽÁROVZDORNÝCH MATERIÁLŮ

IMPROVING THE SERVICEABILITY OF ALUMINA-SILICA REFRACTORY MATERIALS

HABILITAČNÍ PRÁCE

HABILITATION THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Lenka Nevřivová, Ph.D.

BRNO 2023

Abstrakt

V každodenním životě jsme obklopeni věcmi, které by nemohly vzniknout bez žáromateriálů. Buďto je vysoká teplota použita přímo při jejich výrobě, anebo byla při jejich výrobě použita zařízení, přístroje, nástroje, které pro svoji výrobu vysokou teplotu potřebovaly, anebo jsou vyrobeny z materiálů, které byly připraveny za vysokých teplot. Ať už vezmete do ruky cokoli, bez žáromateriálů by to v podobě, na kterou jsme zvyklí, neexistovalo.

Žárovzdorné materiály mají tedy nezastupitelné postavení v těch odvětvích průmyslu, ve kterých je třeba realizovat technologické procesy v oblasti vysokých teplot. Žárovzdorné výrobky jsou konstrukčním materiálem tepelných agregátů pro výrobu cementu a vápna, výrobu kovů, výrobu skla a keramiky, výrobu elektrické energie, pro metalurgický a petrochemický průmysl a další. Používají se v konstrukci ohřivačů větru, na stavbu koksárenských baterií, v kamnářství, jako vyzdívky v pecích určených pro spalování komunálního odpadu, nebo biomasy. Každý ze žárovzdorných výrobků je určen pro jinou aplikaci a také pro jinou pozici v dané aplikaci.

Počátek výroby žáromateriálů se obecně časově kryje s počátky průmyslové revoluce v Evropě a v českých zemích spadá do konce 18. století. Hlavním důvodem pro rozvoj průmyslu výroby žárovzdorných materiálů v Čechách a na Moravě byla dostupnost kvalitních surovin, zejména kaolínů, jílu a jílovců. Tradičně byly z těchto materiálů vyráběny keramické cihly pro stavbu šachtových pecí, tedy tvarové žárovzdorné materiály. Až postupem času byly, na základě potřeb průmyslu, vyvinuty výrobky netvarové, žárobetony, které jsou dnes používány ve stále větší míře. Poměr spotřeby tvarových a netvarových žáromateriálů se postupně mění ve prospěch těch netvarových. Důvodů je hned několik. Rychlá výroba, méně náročná aplikace, vysoká tvarová přesnost výrobků, vhodné použití při opravách a nižší potřeba kvalitní pracovní síly.

Produkce žáromateriálů je obecně velmi nákladná a neekologická. K jejich výrobě je potřebné velké množství energie a nerostných surovin a je produkováno velké množství emisí skleníkových plynů a zejména CO₂. Na druhou stranu je jejich produkce s ohledem na nezastupitelnou roli těchto produktů v klíčových technologických procesech nezbytná. Hledání řešení tohoto dilematu je jedním ze zásadních témat, které musí věda a výzkum naší technologicky podmíněné civilizace řešit. Protože ekologicky nezávadná, a přitom dostupná alternativa dnešních žáromateriálů v současnosti neexistuje, jako správná cesta se jeví vědecko-výzkumné úsilí s cílem uvedené ekologické dopady alespoň zmírnit. Vedle hledání nových přístupů v oblasti energetického zajištění výroby lze pracovat na zlepšení užitných vlastností žáromateriálů, které vede k redukcí potřeby jejich výroby. Tato habilitační práce má za cíl podat přehled o současném stavu této problematiky včetně shrnutí výsledků vlastního experimentálního vývoje, a tím chce přispět svým dílem k řešení výše zmíněného dilematu.

Klíčová slova

Žárovzdorné materiály, dinas, vysocehlinité materiály, metoda sol-gel, žárobeton, pórová struktura, mullit

Abstract

In everyday life, we are surrounded by many things, that could not be created without refractory materials. Either a high temperature is used directly during their production, or equipment, devices, and tools were used during their production, that were manufactured under high temperature, or they are made from materials that were prepared at high temperature. Whatever you pick up, without refractory materials it would not exist in the form we are used to.

Refractory materials therefore have an irreplaceable position in those branches of industry, in which technological processes in the area of high temperatures need to be implemented. Refractory products are the construction material of heat aggregates for the production of cement and lime, metals, glass and ceramic production, electricity production, for the metallurgical and petrochemical industries and others. They are used in the construction of wind heaters, for the construction of coke oven batteries, in stoves, as linings in furnaces intended for burning municipal waste or biomass. Each of the refractory products is intended for a different application and also for a different position in the given application.

The beginning of the production of refractory materials generally coincides with the beginnings of the industrial revolution in Europe, and in the Czech lands falls to the end of the 18th century. The main reason for the development of the refractory materials industry in Bohemia and Moravia was the availability of quality raw materials, especially kaolins, clays and loams. Traditionally, these materials were used to make ceramic bricks for the construction of shaft furnaces, i.e. shaped refractory materials. Only over time, based on the needs of the industry, non-shaped products, refractory concrete, were developed, which are used more and more today. The consumption ratio of shaped and non-shaped refractory materials is gradually changing in favor of non-shaped ones. There are several reasons. Fast production, less demanding application, high shape accuracy of products, convenient use in repairs and less need for quality labor.

The production of refractory materials is generally very expensive and non-ecological. Their production requires a large amount of energy and mineral raw materials and produces a large amount of greenhouse gas emissions, especially CO₂. On the other hand, their production is necessary, considering the irreplaceable role of these products in key technological processes. The search for a solution to this dilemma is one of the fundamental topics that science and research in our technologically dependent civilization must address. Since there is currently no ecologically sound, yet affordable alternative to today's refractory materials, scientific research efforts with the aim of at least mitigating the aforementioned ecological impacts appear to be the right way. In addition to the search for new approaches in the field of energy security of production, it is possible to work on improving the functional parameters of refractory materials, which leads to a reduction in the need for their production. This habilitation thesis aims to provide an overview of the current state of this issue, including a summary of the results of my own experimental research, and thereby aims to contribute to the solution of the above-mentioned dilemma.

Key words

Refractories, silica, high alumina material, castable, sol-gel method, pore structure, mullite

Bibliografická citace VŠKP

Ing. Lenka Nevřivová, Ph.D. Zvyšování užitečných vlastností hlinitokřemičitých žárovzdorných materiálů Brno, 2023. 179 s. Habilitační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že předložená habilitační práce je původní a zpracovala jsem ji samostatně. Prohlašuji, že citace použitých pramenů je úplná, a že ve své práci jsem neporušila autorská práva (ve smyslu Zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském a o právech souvisejících s právem autorským).

V Brně dne 1. 12. 2023

Ing. Lenka Nevřivová, Ph.D.

Poděkování

Ráda bych poděkovala všem kolegům z Ústavu technologie stavebních hmot a dílců Fakulty stavební, Vysokého učení technického v Brně, kteří se podíleli na provádění laboratorních experimentů a analýz uvedených v habilitační práci.

Děkuji prof. Ing. Rostislavu Drochytkovi, CSc., MBA, dr. h. c. za motivaci k podávání výzkumných projektů, odborných článků a také za motivaci k napsání této práce. Za neutuchající podporu a dosavadní spolupráci děkuji také doc. Ing. Nikol Žížkové, Ph.D.

Habilitační práce by nevznikla bez spolupráce se společností P-D Refractories CZ a.s., největšího výrobce žáromateriálů v ČR. Děkuji touto cestou Ing. Karlu Langovi, CSc. za možnost spolupráce nejen v rámci projektů TAČR, ale také v rámci řešení diplomových a bakalářských prací. Děkuji za jeho odborné rady, nápady a vitální přístup k řešení společných úkolů.

Poděkování největší patří Vaškovi, mému muži, který mě podrží, kdykoli je potřeba.

OBSAH

ÚVOD	10
CÍLE VĚDECKÉ PRÁCE.....	12
TEORETICKÁ ČÁST	13
1 ŽÁROVZDORNÉ MATERIÁLY	13
1.1 <i>Rozdělení žárovzdorných materiálů.....</i>	14
1.2 <i>Dinas.....</i>	17
1.2.1 <i>Technologie výroby hutného dinasu.....</i>	19
1.3 <i>Vysocehlinité výrobky.....</i>	21
1.3.1 <i>Mullit.....</i>	22
1.3.2 <i>Syntéza mullitu.....</i>	24
1.3.3 <i>Technologie výroby vysocehlinitých materiálů.....</i>	34
1.4 <i>Žárovbetony.....</i>	35
1.4.1 <i>Technologie výroby žárovbetonů.....</i>	38
1.4.2 <i>Metoda sol-gel.....</i>	39
1.5 <i>Suroviny pro výrobu žáromateriálů.....</i>	41
1.5.1 <i>SiO₂.....</i>	41
1.5.2 <i>Surovinové zdroje SiO₂.....</i>	46
1.5.3 <i>Al₂O₃.....</i>	48
1.5.4 <i>Surovinové zdroje Al₂O₃.....</i>	50
METODIKA.....	57
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	60
2 ZVYŠOVÁNÍ UŽITNÝCH VLASTNOSTÍ DINASU.....	60
2.1 <i>Studium mikrostruktury dinasové tvarovky vystavené provozní zátěži po dobu 5 let.....</i>	60
2.2 <i>Hutný dinas standardně vyráběný.....</i>	62
2.3 <i>Vliv granulometrie použitých surovin.....</i>	64
2.4 <i>Vliv mikrosiliky.....</i>	65
2.5 <i>Vliv plastifikační přísady.....</i>	65
2.6 <i>Vliv vápenných surovin.....</i>	68
2.7 <i>Vliv výpalu.....</i>	69
2.8 <i>Vliv granulometrie mineralizátoru na užité vlastnosti dinasu.....</i>	75
2.9 <i>Ověření optimalizované receptury pro výrobu hutného dinasu.....</i>	79
2.9.1 <i>Příprava zkušebních vzorků.....</i>	79
2.9.2 <i>Fyzikální a mechanické vlastnosti materiálu, připraveného dle optimalizovaných receptur, za normální teploty a za zvýšených teplot.....</i>	81
2.9.3 <i>Studium pórové struktury materiálu, připraveného dle optimalizovaných receptur.....</i>	86
2.9.4 <i>Vnitřní struktura materiálu.....</i>	89
2.10 <i>Zhodnocení vývoje nové jakosti dinasu.....</i>	90
3 ZVYŠOVÁNÍ UŽITNÝCH VLASTNOSTÍ VYSOCEHLINITÝCH MATERIÁLŮ.....	92
3.1 <i>Studium zahraničních průmyslově využívaných vysocehlinitých ostřív.....</i>	92
3.1.1 <i>Mineralogické složení.....</i>	93
3.1.2 <i>Pórová struktura.....</i>	94
3.2 <i>Studium dostupných jílu, jílovců a kaolínů.....</i>	95
3.2.1 <i>Podsítné frakce jílovce W-super.....</i>	96
3.2.2 <i>Jíl FIA.....</i>	100
3.2.3 <i>Kaolín GP3.....</i>	105
3.2.4 <i>Kaolín KN83.....</i>	106
3.2.5 <i>Kaolín DS1.....</i>	106
3.2.6 <i>Kaolín Sedlec Ia.....</i>	107
3.3 <i>Standardně vyráběné šamotové ostřívo.....</i>	107
3.3.1 <i>Výpal lupků.....</i>	108
3.3.2 <i>Pálené lupky jakosti A111 a B253.....</i>	108
3.3.3 <i>Zpracování podsítných podílů jílu a jílovců.....</i>	110
3.4 <i>Příprava vysocehlinitého ostřiva z jílu FIA.....</i>	111

3.4.1	Návrh receptur a příprava vzorků	111
3.4.2	Charakteristiky hutnosti	113
3.4.3	Distribuce velikosti pórů	115
3.4.4	Shrnutí výsledků dosažených s jílem FIA	117
3.5	<i>Příprava vysocehlinitého ostřiva z podsítných frakcí W-super</i>	118
3.5.1	Vliv frakce podsítných podílů jílovce W-super na hutnost ostřiva	118
3.5.2	Vliv podsítných frakcí jílovce W-super a kaolínů na hutnost ostřiva	121
3.5.3	Vliv modifikačních přísad na zdánlivou pórovitost ostřiva	127
3.5.4	Shrnutí vývoje vysocehlinitého ostřiva z podsítných frakcí W-super	134
3.6	<i>Poloprovozní ověření výroby vysocehlinitého ostřiva</i>	135
3.6.1	Pórová struktura poloprovozně páleného ostřiva	135
3.6.2	Charakteristiky hutnosti	138
3.6.3	Shrnutí výsledků poloprovozních zkoušek	139
4	ŽÁROBETONY	140
4.1	<i>Vliv obsahu cementu na základní charakteristiky ŽB</i>	140
4.1.1	Příprava zkušebních těles	140
4.1.2	Výsledky měření	141
4.2	<i>Testování křemičitých solů</i>	145
4.3	<i>Testování solů s mikroplnivem</i>	147
4.3.1	Křemičitý sol Levasil 30	148
4.3.2	Křemičitý sol Köstrosol	150
4.3.3	Vliv výpalu na koloidní vazbu žárobetonu	151
4.4	<i>Posouzení vlivu koloidní vazby na užité vlastnosti žárobetonu</i>	155
4.5	<i>Shrnutí výsledků</i>	159
	ZÁVĚR	160
	PŘEDPOKLÁDANÝ VÝVOJ	161
	ZDROJE	163
	SEZNAM OBRÁZKŮ	171
	SEZNAM TABULEK	176
	SEZNAM ZKRATEK	179

ÚVOD

Předložená habilitační práce se zabývá problematikou zlepšení užitných vlastností žáromateriálů. Toto zlepšení užitných vlastností vede k prodloužení jejich životního cyklu, které v důsledku vede ke snížení objemu výroby materiálů, určených na stavby, rekonstrukce a opravy průmyslových agregátů s teplotně odolnou konstrukcí. Tato redukce výroby směřuje ke snížení negativních dopadů výroby žáromateriálů, které zahrnuje snížení nezbytné ekologické zátěže. Tou je zejména vysoká energetická náročnost výroby, vyvolující vysoké emise CO₂.

V **teoretické** části habilitační práce je uveden přehled žáromateriálů, jejich rozdělení, základní technologie výroby tvarových i netvarových žáromateriálů, a popis surovin používaných pro jejich výrobu. Pozornost je věnována zejména materiálům, které byly předmětem experimentálního vývoje, popsaného v dalších částech habilitace, tedy hutnému dinasu (tvarový materiál na bázi SiO₂), vysocehlinitým ostřivům (zvýšený obsah Al₂O₃) a netvarovým materiálům, žárobetonům.

Experimentální část práce má tři části.

První část podává informaci o výzkumu hutného dinasu, který navázal na výsledky disertační práce autorky [1]. Zde byl studován vliv jednotlivých komponent dinasové pracovní hmoty na jeho výsledné užitné vlastnosti, včetně posouzení vlivu výpalu na základní charakteristiky materiálu, na jeho mineralogické složení a jeho pórovou strukturu. Popsán byl také vliv dlouhodobého teplotního zatížení na mikrostrukturu dinasových tvarovek. Na základě tohoto výzkumu byla ve spolupráci s vývojovým pracovištěm firmy P-D Refractories CZ a.s, vyvinuta nová jakost hutného dinasu.

Druhá část práce je věnována výzkumu a vývoji materiálů se zvýšeným obsahem Al₂O₃ (45-55 %). V praxi se těmito materiálům říká šamot, se zvýšeným obsahem Al₂O₃ [2]. Motivací pro tento výzkum byly omezené surovinové zdroje kvalitních žárovzdorných jíílů a jíílovců v ČR [3] a strmě rostoucí cena vysocehlinitých ostřiv na světovém trhu. Cílem této části práce bylo vyvinout nové, vysocehlinité ostřivo, které by bylo následně využito jako surovina pro výrobu tvarových i netvarových vysocehlinitých materiálů. V úvodu je podána informace o mikrostruktuře průmyslově využívaných, na trhu dostupných, vysocehlinitých ostřiv. Tato byla studována za účelem srovnání s nově vyvíjenými ostřivy. Následuje část věnovaná studiu mikrostruktury dostupných průmyslově využívaných jíílů, jíílovců a kaolínů. Znalost jejich chování při výpalu a znalost jejich mikrostruktury byla důležitá pro vývoj nových materiálů. V rámci vývoje byly, mimo jiné, využity podsítné frakce doposud nevyužívaných jíílů a jíílovců deponované desítky let na haldách závodu P-D Refractories CZ a.s. v lokalitě Březina. Aby mohly být podsítné frakce zpracovány, musela být ověřena technologie úpravy této suroviny před vlastním výpalem v šachtové peci.

Třetí část práce byla věnována materiálům netvarovým, kde byl vývoj zaměřen na ULCC (Ultra Low Cement Castable) a NCC (No Cement Castable) žárobetony, a především na vazbu sol-gel, která je v těchto materiálech využita. Využití sol-gel vazby eliminuje použití cementu a tím obsah CaO v žárobetonu, čímž se zvyšuje jeho odolnost vůči korozi a prodlužuje se jeho životní cyklus.

Žárovzdorný průmysl si v posledních letech osvojuje koncept cirkularity. Cirkularita je zásada, že materiály a zdroje by se měly po použití znovu využívat, aby se minimalizoval odpad a maximalizovala se účinnost. Existuje mnoho důvodů, proč žárovzdorný průmysl směřuje k oběhovému hospodářství. Cirkulární obchodní model pomáhá společnostem maximalizovat využití zdrojů a zároveň prodlužovat životnost výrobků. Kromě toho je oběhový model prospěšný pro životní prostředí. Výroba žárovzdorných materiálů s využitím recyklovaných materiálů namísto primárních surovin snižuje emise a šetří energii. V neposlední řadě je cirkularita v souladu s cíli udržitelného rozvoje Organizace spojených národů (SDGs), přijatých všemi členskými státy OSN v roce 2015, s cílem učinit svět do roku 2030 udržitelnějším.

Aby podniky dosáhly oběhového hospodářství, musí přijmout takzvané "3R": snižovat (Reduce), znovu používat (Reuse) a recyklovat (Recycle).

Snižovat (Reduce). Výrobci žárovzdorných materiálů mohou snížit svůj dopad tím, že sníží závislost na primárních surovinách, a spotřebu energie a vody při výrobě.

Znovu používat (Reuse). Dalším způsobem, jak mohou podniky snížit množství odpadu, je opětovné použití materiálů, kdykoli je to možné. Například použité žárovzdorné cihly lze často oživit procesem zvaným regenerace [7][8]. Regenerace zahrnuje odstranění zbytků uhlíku, nebo jiných nežádoucích prvků z použitých cihel, aby mohly být znovu použity ve vysokých pecích, nebo jiných vysokoteplotních aplikacích. Opětovné použití nejen prodlužuje životnost těchto materiálů, ale také snižuje emise spojené s výrobou produktů nových.

Recyklovat (Recycle). V neposlední řadě mohou podniky použité výrobky po skončení jejich životnosti recyklovat, místo aby je ukládaly na skládky. Recyklace poskytuje příležitost získat zpět část energie, obsažené v použitých výrobcích, a snižuje znečištění životního prostředí. Mezi běžně recyklované žárovzdorné materiály patří izolační šamotové cihly, ale recyklovat se dají i další materiály [9].

Ačkoli neexistuje univerzální řešení pro dosažení oběhového hospodářství, všechny podniky musí fungovat se sníženým dopadem, pokud chceme dosáhnout udržitelného rozvoje. Zásady 3R poskytují společně působícím v oblasti žáromateriálů rámec pro snížení závislosti na primárních surovinách, pro opětovné použití výrobků, kdykoli je to možné, a pro recyklaci po skončení životnosti. Zavedení těchto zásad pomůže podnikům ušetřit peníze, šetřit zdroje a předcházet nadměrnému znečištění životního prostředí. V konečném důsledku se tak náš svět stane udržitelnějším místem pro všechny.

CÍLE VĚDECKÉ PRÁCE

Vědecká práce prezentuje výsledky experimentálního vývoje, který jsem na Ústavu technologie stavebních hmot a dílců, Fakulty stavební, Vysokého učení technického v Brně prováděla v rámci řešení projektů Technologické agentury ČR, v rámci diplomových prací a v rámci smluvního výzkumu. Tento experimentální vývoj v oblasti žárovzdorných materiálů reflektuje aktuální požadavky průmyslu s důrazem na ekologii výroby a s ohledem na její ekonomiku.

Cílem teoretické části práce bylo přehledně popsat surovinové zdroje a technologie výroby hlinitokřemičitých materiálů, na které byl vývoj zaměřen. Tedy na dinas, vysocehlinité materiály a žárobetony.

Hlavním cílem experimentální části práce bylo zvýšení užitečných vlastností výše jmenovaných žáromateriálů, které povede k prodloužení jejich životního cyklu a tím ke snížení produkce žáromateriálů nových. Ve svém důsledku vede tento výzkum ke snížení spotřeby přírodních zdrojů, které nejsou nevyčerpatelné a ke snížení spotřeby tepla nutného pro jejich výrobu a tím ke snížení emisí CO₂. Se snižováním emisí CO₂ souvisí také nové úvahy spotřebitelů žáromateriálů o přechodu z fosilních paliv na spalování paliv alternativních, které by vedlo k bezemisnímu provozu tepelných agregátů [6][4][5]. Pecní atmosféra v agregátech by se radikálně změnila a stala by se pro žáromateriály mnohem agresivnější [6]. To je další důvod, proč je nutné se zvyšování užitečných charakteristik žáromateriálů věnovat.

Dalším cílem práce bylo popsat mikrostrukturu průmyslově využívaných vysocehlinitých ostřiv, jíílů, kaolínů a jílovců. Získání těchto informací bylo základem, podmínkou nutnou, pro vývoj nových vysocehlinitých ostřiv. Cílem bylo vyvinout ostřiva, na jejichž výrobu bude využito odpadního materiálu Motim a podsítných frakcí jílovců, doposud deponovaných na haldách. Důležitým cílem bylo ověřit technologii na zpracování podsítných podílů před výpalem v šachtové peci.

Se snižováním emisí CO₂ souvisí také poslední cíl práce, a to vývoj nových ULCC a NCC žárobetonů. Snížení obsahu cementu v žárobetonu povede ke snížení jeho celkové spotřeby a tím ke snížení emisí CO₂. Tento cíl nabírá postupně na významu tak, jak se zvyšuje produkce netvarových materiálů na úkor materiálů tvarových [11].

TEORETICKÁ ČÁST

1 ŽÁROVZDORNÉ MATERIÁLY

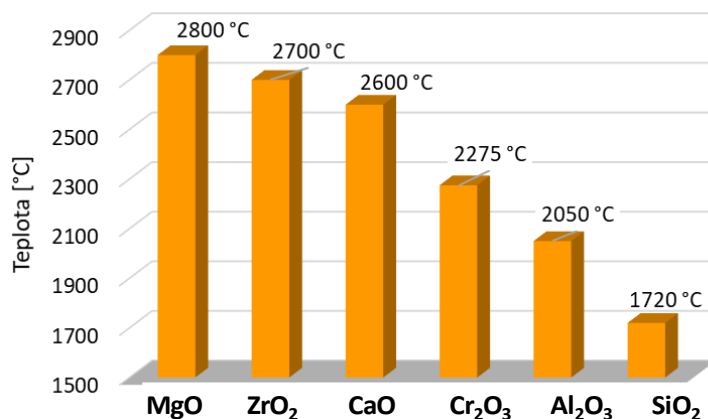
Označení žárovzdorné materiály je odvozené z latinského slova "refractarius", což znamená tvrdohlavý. Jedná se o technologicky vyspělé žáru odolné keramické materiály, které odolávají tepelnému a mechanickému namáhání a chemické korozi při extrémně vysokých teplotách. Tyto materiály hrají zásadní, avšak často přehlíženou, roli v každodenním provozu téměř všech výrobních odvětví. Ačkoli spektrum spotřebitelů žárovzdorných materiálů je různorodé, hlavním odběratelem byl, je a pravděpodobně ještě dlouho zůstane metalurgický průmysl [10]. Pro výrobu surového železa a oceli je určeno 68 % světové produkce žárovzdorných materiálů. Každá aplikace má jinou životnost. V metalurgickém průmyslu, při výrobě oceli, jsou vyzdívky pecí a konvertorů prakticky spotřebním materiálem. Jejich životnost je několik dní, nebo týdnů. Průměrně je udávána spotřeba 10-15 kg žáromateriálů na výrobu 1 tuny oceli [11]. Podobně je tomu také při výrobě skla, kde je udávána spotřeba 2-4 kg žáromateriálů na 1 tunu skla [11][12]. Ve většině ostatních aplikací je žáromateriál spotřebováván při výstavbě nových agregátů, generálních opravách a při opravách menšího rozsahu. Žáromateriály nejsou toxické ani při výrobě, ani při použití a mohou být za určitých podmínek recyklovány.

Žárovzdorné materiály jsou zákazníkům dodávány v podobě pálených ostřiv, cihel, výrobků tvarovaných na zakázku, nebo funkčních výrobků, které chrání pece a další zařízení zevnitř tím, že bezpečně izolují různé materiály, které jsou taveny, vypalovány, tvarovány, nebo spojovány [13]. Žárovzdorné materiály jsou dodávány také v sypké formě jako suchá směs na výrobu žárobetonu, nebo malty a také v plastické formě jako dusací, nebo správkové hmoty [14].

Žárovzdorné výrobky jsou extrémně namáhány zejména:

- vysokou teplotou
- taveninou (sklo, kov, struska)
- otěrem (koksárenské baterie, rotační pece, ...)
- agresivními plyny (atmosféra uvnitř pecí)

Žáromateriály se vyrábí převážně na bázi oxidů SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , Cr_2O_3 , CaO , Obrázek 1. Vlastnosti žárovzdorných výrobků, které určují jejich vhodnost pro různé tepelné agregáty, závisí především na jejich objemové hmotnosti, zdánlivé pórovitosti, chemickém a mineralogickém složení. V keramice mají žárovzdorné výrobky zvláštní postavení. Co do rozmanitosti keramického střepe, mikrostruktury střepe a chemických a fyzikálních vlastností, se s nimi nemůže žádný jiný keramický výrobek srovnávat [2]. Jsou označovány jako keramika speciální, či hrubá. Jsou zde zastoupeny nové, progresivní materiály, ale své nezastupitelné místo mají také materiály tradiční.



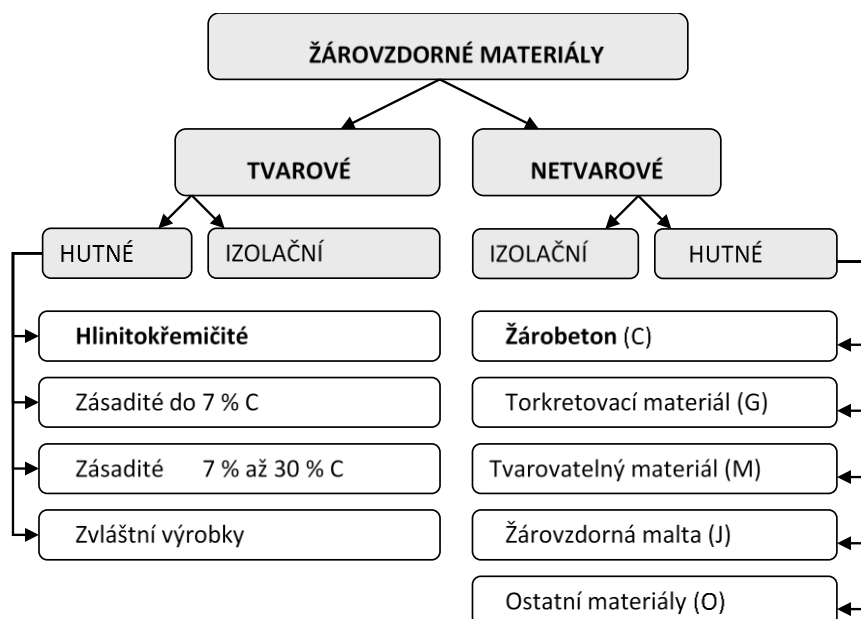
Obrázek 1 Žárovzdornost čistých oxidů

Velmocí ve výrobě žáromateriálů je Čína. Je to dáno zejména obrovskými zásobami kvalitních surovin a levnou pracovní silou, přispívají k tomu také méně striktní limity emisní skleníkových plynů, než na jaké je nastaven průmysl v EU. Největší výrobci žáromateriálů v celosvětovém měřítku jsou firmy: Calderys, Dalmia Bharat Refractory, IFGL Refractories Ltd., Krosaki Harima Corporation, Lanexis, Morgan Advanced Materials, RHI Magnesita GmbH, Saint Gobain, SHINAGAWA REFRACTORIES CO., LTD., Vitcas a další. Také v České Republice je řada výrobců žárovzdorných materiálů. Největším výrobcem, nejen z pohledu ČR, je společnost P-D Refractories CZ, a.s., dále můžeme jmenovat firmu SEEIF Ceramic, a.s., ŽÁROHMOTY, spol. s r.o., Průmyslová keramika, spol. s r.o., VESUVIUS MORAVIA s.r.o., VESUVIUS ČESKÁ REPUBLIKA, a.s., Keramservis, s.r.o., RATH žárotechnika, spol. s r.o. a další [15].

1.1 Rozdělení žárovzdorných materiálů

Žárovzdorné výrobky rozdělujeme podle různých hledisek. Podle chemického složení výrobku, podle technologie výroby, podle fyzikálních vlastností, podle použité vazby a podobně.

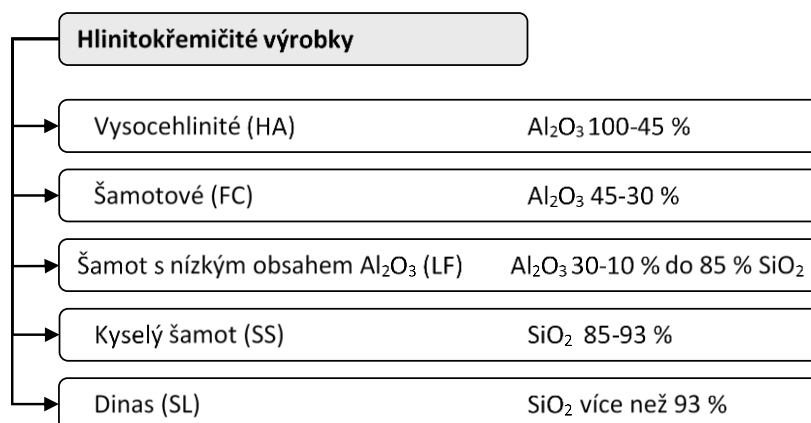
Za základní rozdělení podle ČSN EN 12475 považujeme rozdělení žárovzdorných materiálů na výrobky tvarové a výrobky netvarové [16]. Každá z těchto skupin může být dále rozdělena na výrobky hutné a na výrobky izolační (Obrázek 2). Rozdělení izolačních výrobků je v podstatě totožné jako rozdělení výrobků hutných, jedná se o materiály stejného chemického a mineralogického složení, ale zdánlivá porovitost těchto materiálů je vyšší, než 45 %.



Obrázek 2 Základní rozdělení žáromateriálů [16]

Tato práce se věnuje zejména hlinitokřemičítým výrobkům a žárobetonům na stejné chemické bázi, a proto je dále uvedeno právě rozdělení těchto materiálů.

ČSN EN 12475-1 Klasifikace žárovzdorných výrobků tvarových hutných - Část 1: Hlinitokřemičité výrobky rozděluje a třídí materiály podle různých hledisek. Podle druhu výrobku, podle obsahu jednotlivých oxidů, podle druhu suroviny, podle stavu základní suroviny, nebo podle druhu vazby. Na schématu je uvedeno rozdělení podle druhu výrobků (Obrázek 3). Zkratky, uvedené v závorkách, jsou odvozeny z anglických názvů přítomných oxidů.



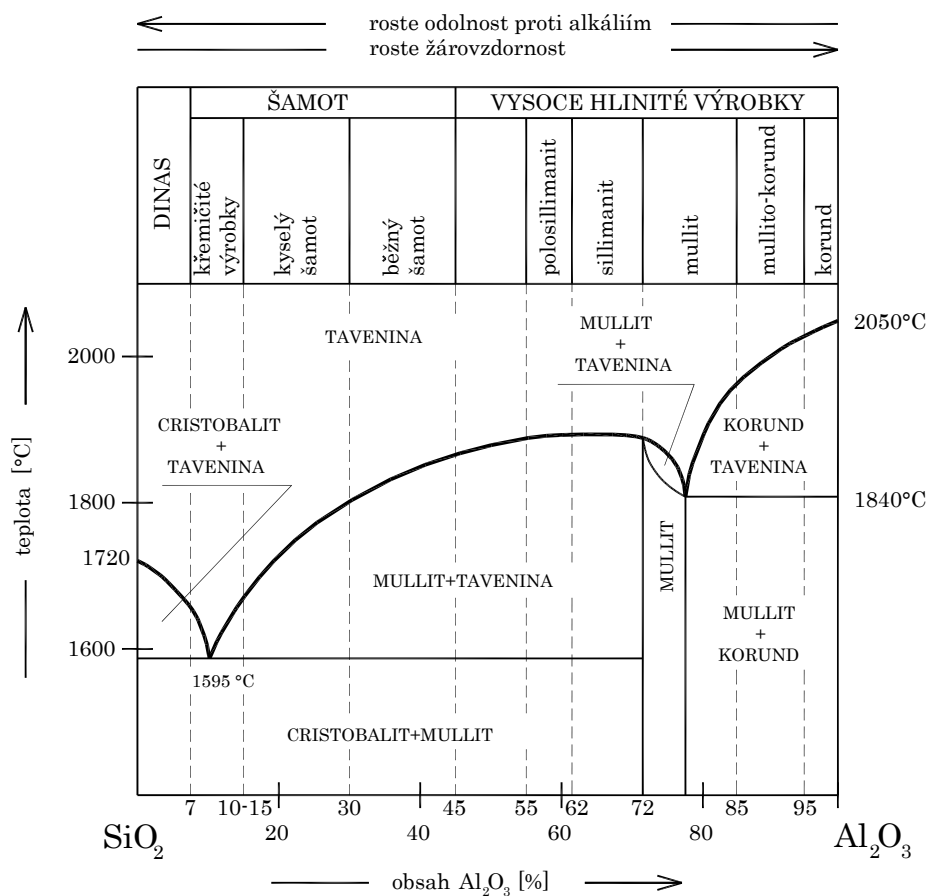
Obrázek 3 Rozdělení hlinitokřemičitých materiálů [16]

Hlinitokřemičité materiály obsahují, jak napovídá jejich název, převážně oxid křemičitý SiO₂ a oxid hlinitý Al₂O₃, a v malém množství jsou zde přítomny také tzv. doprovodné oxidy (Fe₂O₃, CaO, K₂O, Na₂O, TiO₂), jejichž množství je v různých materiálech různě limitováno.

Hlinitokřemičité výrobky třídíme podle zastoupení základních oxidů (SiO_2 , Al_2O_3) v materiálu na:

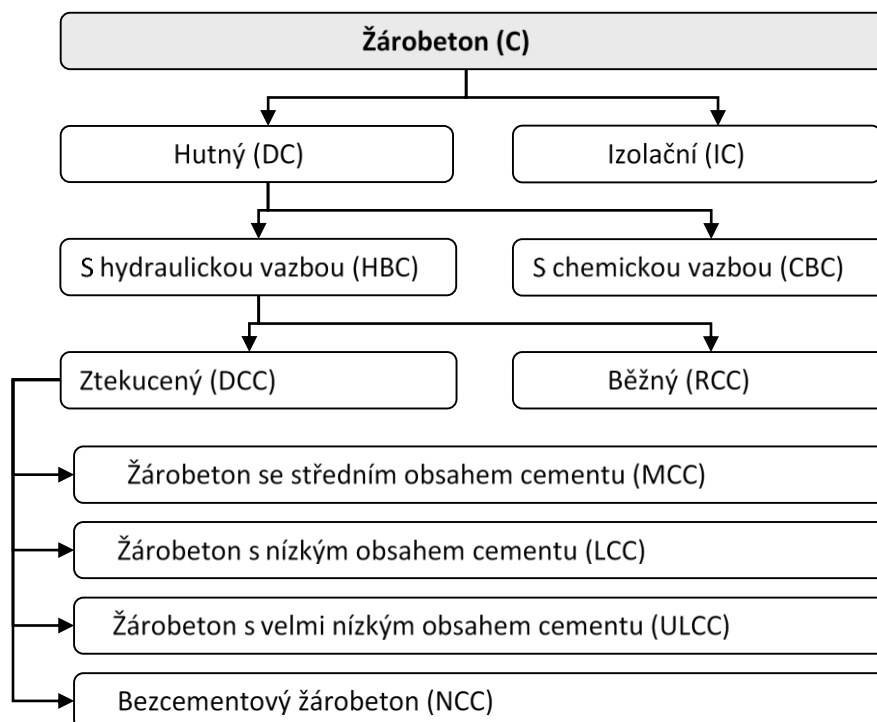
- dinasové výrobky (SiO_2 nad 93 %)
- šamotové výrobky ($\text{SiO}_2 < 93$ %, $\text{Al}_2\text{O}_3 < 45$ %)
- vysocehlinité výrobky ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 45$ %).

Dinasové výrobky se dále nedělí. Šamotové výrobky dále dělíme podle obsahu Al_2O_3 . Rozdělení této skupiny žáromateriálů je patrné z binárního fázového diagramu $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (Obrázek 4). Z diagramu je patrné, že jedinou hlinitokřemičitou krystalickou fází, stálou při vysokých teplotách, je mullit, vyjadřovaný vzorcem $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, ve skutečnosti s proměnlivým složením v oblasti tuhých roztoků v rozmezí 70,5-74 %. Mullit je chemicky velmi stabilní sloučeninou s poměrně vysokým bodem tavení. Dalšími významnými vlastnostmi mullitu jsou nízká teplotní roztažnost, vysoká pevnost a vysoký modul pružnosti. Z těchto důvodů je žádoucí, aby byl obsah mullitu v materiálu co nejvyšší. Jeho množství je dáno vhodným chemickým složením vstupních surovin, reaktivitou vstupních surovin, kvalitou míchání a teplotou výpalu. O mullitu podrobněji viz Kapitola 1.3.1.



Obrázek 4 Dvousložkový diagram $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ [17]

Rozdělení žárovzdorných výrobků netvarových popisuje norma ČSN EN 1402 část 1: Úvodní ustanovení a klasifikace. Tato norma se zaměřuje pouze na rozdělení žárobetonů (Obrázek 5).



Obrázek 5 Rozdělení žárobetonů [18]

Legenda: C (castable) – žárobeton

DC (dense castable) – žárobeton hutný

IC (insulating castable) – žárobeton izolační

CBC (chemically bonded castable) – žárobeton s chemickou vazbou

HBC (hydraulically bonded castable) – žárobeton s hydraulickou vazbou

RCC (regular castable) – žárobeton běžný

DCC (deflocculated castable) – žárobeton ztekucený

MCC (medium cement castable) – žárobeton se středním obsahem cementu

LCC (low cement castable) – žárobeton s nízkým obsahem cementu

ULCC (ultra low cement Castable) – žárobeton s velmi nízkým obsahem cementu

NCC (no cement castable) – žárobeton bezcementový

1.2 Dinas

Použití dinasu je široké a jeho vývojové počátky sahají do konce předminulého století. Výborné vlastnosti čistých křemičitých písků byly známy již dříve, a proto byly hledány cesty k vytvoření materiálu, v němž by oxid křemičitý byl naprosto převládající složkou. Dinas (silica) dostal svůj název podle města v jižním Walesu, kde se prvně těžila surovina pro jeho výrobu [19]. Jeden z dolů byl v provozu od roku 1820 do roku 1964. Celá oblast byla známá jako centrum výroby

dinasu a největší význam měla v období průmyslové revoluce. Tehdejší firma Penwylt Dinas Silica Brick Company kromě dodávek do zemí anglické koruny vyvážela dinasová staviva do celého světa, svou činnost ukončila v roce 1939 [20].

Dinas je žárovzdorné stavivo, které se po chemické stránce vyznačuje vysokým obsahem SiO₂ (nad 93 %). Po mineralogické stránce je tvořen různými modifikacemi SiO₂, hlavně β–cristobalitem a γ–tridymitem. Dále obsahuje také malé množství nepřeměněného β –křemene, tzv. nízkoteplotního křemene, křemičitanů vápenatých a skelné fáze [21]. Dinas má vysokou únosnost v žáru (až 1700 °C) [22], jeho předností je vysoká odolnost proti kyselým taveninám, nedostatkem pak je jeho malá odolnost proti změnám teploty pod 600 °C. Ve vyzdívkách s výkyvy teplot mezi 0 a 600 °C se dinas nedá použít, protože popraská, a to vzhledem k mimořádně velké teplotní roztažnosti způsobené strukturálními přeměnami cristobalitu [20]. V současné době vystupuje do popředí jeho další nevýhoda, a tou je nedostatek vhodných surovin [24]. Ložiska vhodné suroviny pro výrobu dinasu, tmelové křemence, stále ubývají, a proto se při výrobě používá křemenců krystalických. Krystalické křemence zvýšily nároky na zpracování suroviny a vyžádaly si i další změny v technologickém procesu výroby dinasu [21][23][25].

Dinas stále patří k nejběžnějším materiálům používaným v hutnictví a ve sklářství. Můžeme ho podle jeho objemové hmotnosti rozdělit na dinas hutný a dinas izolační. Hutný dinas se používá ve velké řadě aplikací a je nenahraditelný zejména ve sklářském a koksárenském průmyslu. Izolační dinas slouží jako tepelná izolace dinasových konstrukcí, dinasové malty jsou určeny na spojování dinasového staviva.

Rozdělení dinasu podle jeho použití:

- Výroba oceli (S-M pece, elektrické obloukové pece)
- Koksárenství (koksárenské baterie)
- Sklářství (klenby pecí, mřížoví regenerátorů)

Pro klasifikaci dinasu jsou používány následující normy a jakostní předpisy:

- ISO EN 10081-1:2003 – dinas – SL 93 - SiO₂ ≥ 93 %.
- ASTM C 416 pro skupinu A je parametr označovaný jako Flux Factor (FF), který je definován jako $Al_2O_3 + 2(Na_2O + K_2O) < 0,5$. Ostatní dinas jsou ve skupině B.
- DIN 1089 -1 (1995) je norma mezinárodně akceptovaná pro klasifikaci dinasů pro aplikaci v koksárenství.
- ASTM C 155 - 88, ISO 2245, případně EN 1094-2 pro izolační dinas.

Na tomto místě je potřeba dodat, že požadavky odběratelů jsou často náročnější, než jsou normové specifikace. Jsou vyžadovány např. limitní hodnoty modulu pružnosti (měřeno ultrazvukem - spíše hovoříme o limitní rychlosti průchodu ultrazvukového signálu), rychlost tečení (v různých teplotách a s různou dobou výdrže), případně určitý poměr fází, nebo oxidů.

Tyto požadavky vycházejí z představ odběratelů, jak by se měl materiál chovat při dlouhodobém použití. Většina vlastností se odvíjí od mikrostruktury (pórová struktura, mineralogické složení apod.) dinasového materiálu.

1.2.1 Technologie výroby hutného dinasu

Při výrobě dinasu je využíváno osvědčených surovin, viz Kap.3.5., s vysokým obsahem SiO_2 a s velmi nízkým podílem doprovodných oxidů. Je výhodnější křemence zpracovávat v suchých frakcích, což prakticky vylučuje jejich kontaminaci a je potřeba zajistit optimální granulometrii surovinové směsi tak, aby bylo dosaženo maximálního zhutnění, již při odlisování.

Dále je třeba zajistit řádné vysušení výrobků bez vzniku trhlin a jiných vad, a výpal je nutné provést podle ověřené optimální pálící křivky, s dodržением minimálních rozdílů teplot v průřezu skládky.

Pracovní hmota pro výrobu dinasu se připravuje mísením a úpravou výchozích surovin v potřebném, vyzkoušeném, poměru. Surovinová směs se připravuje mletím za mokra, nebo za sucha. Nejčastěji se surovinová směs připravuje v kolových mísičích, do nichž přicházejí zrna křemene získaná mletím za sucha již v určitých frakcích [26][27]. Tím se dosáhne potřebné křivky zrnitosti, která je velmi důležitá. Nízká pórovitost, a tím vysoká objemová hmotnost v surovém stavu, je totiž jednou z podmínek pro dosažení nízké pórovitosti dinasového střepeu po výpalu.

Vlhkost pracovní hmoty pro lisování činí zpravidla 4,5 až 6 %. Voda přichází do hmoty křemencem, případně vápenným mlékem, pokud se používá jako zdroj Ca(OH)_2 . Při přípravě hmot dochází k reakci mezi SiO_2 a Ca(OH)_2 a tvoří se hydrosilikáty vápenaté, hlavně $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$. Současně s tvorbou silikátů probíhá též hydratace SiO_2 a karbonizace Ca(OH)_2 za tvorby CaCO_3 . Tvorba těchto sloučenin zapříčiňuje snížení lisovatelnosti hmoty, proto se dnes dává přednost lisování z čerstvě připravených hmot před hmotami odleželými. Do kolového mísiče se dále přidává jemně mleté zrno velikosti pod 0,09 mm z bubnového tryskového mlýna. Mletí suroviny probíhá tak, že se nejprve mele za sucha a potom se přidává vápno, sulfitový louh a voda. Vápno je dodáváno nejčastěji ve formě vápenného hydrátu. Mísení trvá 10 až 20 minut [22].

Vytváření je převážně strojní na hydraulických, frikčních nebo kloubových lisech, tlakem 15- 45 MPa. Výlisky tloušťky pod 100 mm se lisují dvěma údery, výlisky nad 100 mm se lisují třemi údery. Nejdokonalejším typem strojů pro lisování dinasu se jeví vibrační lisy. Stále se ještě využívá ruční vytváření, ruční vibrolisování do dřevěných forem, a to zejména pokud jde o atypický tvar výrobku, nebo o výrobek, který se v konstrukci objevuje v malém počtu opakování a z finančního hlediska se nevyplatí investovat do výroby speciální ocelové formy.

Sušení dinasu je relativně jednoduché, protože výlisky se nesmršťují. Úbytek vlhkosti je doprovázen zvýšením pevnosti výlisku v tlaku, které je vyvolané krystalizací přítomného Ca(OH)_2 reakcí: $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Teplota sušení se pohybuje mezi 200 °C a 250 °C. Pouze při větším obsahu dinasových zlomků v surovině se suší při maximální teplotě 150 °C až 180 °C, aby se nepřeměnil β -cristobalit na α -cristobalit, protože by mohlo dojít k popraskání výrobků. Dinas se suší v komorových, nebo v tunelových sušárnách a také na volných plochách. Doba sušení se pohybuje od 12 do 36 hodin a závisí na velikosti výlisku.

Výpal dinasu je jeden z nejdůležitějších a nejdůležitějších úseků technologického postupu. Dinasové výlisky se vypalují v tunelových nebo vozokomorových pecích, na teplotu maximálně 1430 °C. Celková doba výpalu činí cca 150-250 hodin, ale vyrábí se také dinas pálený rychleji (120 hodin). Pálení dinasu se musí řídit křivkou zjištěnou zkouškami a vyhovující typu pece, jakostí suroviny a druhu vyráběného zboží. Při pálení probíhají tyto nejdůležitější pochody:

- Reakce mezi SiO_2 a CaO , tvorba metakřemičitanu vápenatého, který s metasilikátem železnatým dává tuhý roztok. Při dostatečně vysokých teplotách se tvoří tavenina bohatá na SiO_2 , z této taveniny vykrytalizuje tridymit a uvedený tuhý roztok, který při chlazení taveniny tuhne na sklo.
- Přímé polymorfni přeměny křemene v tridymit a cristobalit.
- Nárůst dinasového výlisku vlivem polymorfni přeměn křemene.
- Změny mechanické pevnosti dinasu.

Při postupném zahřívání výlisků na teplotu výpalu dochází k následujícím změnám [22][29]:

450 °C – začíná se rozkládat Ca(OH)_2 , vazba mezi zrny křemene a jemně disperzním CaO se začíná narušovat.

550 °C – dokončen rozklad Ca(OH)_2 , mechanická pevnost výlisku značně klesá. Výlisek se stává křehkým.

573 °C - křehkost a určitá nakypřenost výlisku dosahuje maxima, β -křemen se přeměňuje na α -křemen, což je provázeno příslušným zvětšením objemu.

600 °C-700 °C – rozvíjí se reakce v pevné fázi mezi SiO_2 a CaO za vzniku β - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ a $\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$. Pevnost výlisku se mírně zvyšuje.

815 °C–835 °C - další mírné zvýšení pevnosti.

1000 °C-1040 °C – náhlé zvýšení pevnosti kamene vyvolané další intenzivní reakcí křemičitanů vápníku a SiO_2

1200 °C – tvoří se tridymit a metacristobalit, tvarovka nabývá na objemu. Vzrůstá mechanická pevnost a množství skelné fáze.

1250 °C – značný objemový nárůst, který při rychlém výpalu vede ke zvětšení pórovitosti a tím k poklesu mechanické pevnosti. Proto se v tomto úseku výpal zpomaluje a vede se redukčně, aby nastalo potřebné zhutnění.

1350 °C-1430 °C - stupeň přeměny křemene a s ním související nárůst dinasu se silně zvyšuje. Čím pomaleji probíhá zahřívání v této teplotní oblasti, tím více tridymitu se z taveniny tvoří, tím méně vzniká cristobalitu a tím menší je nebezpečí vzniku trhlin.

Při dosažení maxima je nutná určitá výdrž k vyrovnání teploty a k dosažení rovnoměrného výpalu. Maximální doporučená teplota je 1430 °C [30].

Při **chlazení** výrobků nastává určitý skok ve smrštění při teplotách okolo 600-500 °C v důsledku toho, že asi 5 % křemene zůstává nepřeměněno. Do této teploty můžeme chladit poměrně rychle.

Při teplotách 300-170 °C nastává další velký skok ve smrštění v důsledku vratné přeměny $\alpha \rightarrow \beta$ cristobalit, u kterého objemová změna (smrštění) činí 5,6 %. Tridymit má tuto změnu rozloženu do většího intervalu teplot, které probíhají ve dvou stupních $\alpha \leftrightarrow \beta$, $\beta \leftrightarrow \gamma$, a objemová změna činí pouze 1,2 %. Při rychlém chlazení mohou vzniknout následkem prnutí ve výrobku trhliny, které jej znehodnotí. Proto se musí malá rychlost chlazení dinasu dodržovat až do teploty kolem 100 °C. Doporučená rychlost chlazení mezi 600-300 °C je 10 °C/hod, mezi 300-150 °C je 5 °C/hod [31]. Z výše uvedeného vyplývá, že tridymitický dinas je méně náchylný k praskání, než dinas s větším obsahem cristobalitu.

1.3 Vysocehlinité výrobky

Vysocehlinité výrobky HA (High Alumina) se vyznačují obsahem Al_2O_3 nad 45 % (Obrázek 4) a určitým, normou nedefinovaným, obsahem mullitu. Mullit je jednak minerál, viz Kap. 1.3.1.1, ale také žárovzdorný keramický výrobek, který obsahuje více než 72 % Al_2O_3 (Tabulka 1). HA materiály kromě mullitu běžně obsahují také další minerály, množství nečistot (oxidy železa, atd.) a skelnou fázi. Mullit je však jediným minerálem, který je stabilní až do teploty 1840 °C [32]. Tuto velkou skupinu vysocehlinitých výrobků rozdělujeme podle obsahu Al_2O_3 , viz Tabulka 1. Množství Al_2O_3 definuje přítomnost různých hlinitokřemičitých minerálů v materiálu. Mluvíme potom o sillimanitu, mullitu, nebo korundu.

Tabulka 1 Rozdělení vysocehlinitých tvarových materiálů [16]

Označení podle ČSN	Obsah Al_2O_3	Název
	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 45 \%$	Šamot se zvýšeným obsahem Al_2O_3
Polosillimanitové	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 55 \%$	Sillimanit
Sillimanitové	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 62 \%$	
Mullitové	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 72 \%$	Mullit
Mullitokorundové	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 85 \%$	Korund
Korundové	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 95 \%$	

Vysocehlinité výrobky jsou dodávány v podobě ostřiv, tvarových materiálů i výrobků netvarových. Nejpoužívanější jsou dvě skupiny výrobků. První s obsahem Al_2O_3 45–47 % a druhá skupina s obsahem Al_2O_3 65-70 %, Fe_2O_3 pod 1 % u obou skupin. Nositelem vynikajících žárových vlastností je v obou skupinách mullit a jeho obsah je pro užité vlastnosti materiálu určující.

Použití

Na rozdíl od dinasu není obvyklé dělení HA výrobků podle oblastí použití. Používají se v podstatě ve všech aplikacích a na různých místech, podle požadavků, nebo technických možností. Tyto výrobky mají vysokou hutnost, únosnost v žáru, vysokou pevnost v ohybu za zvýšených teplot, odolnost proti změnám teplot, malé trvalé délkové změny v žáru a vysokou odolnost vůči korozi. Je to dáno především vysokým obsahem mullitu a obsahem korundu, vysokou hutností a minimálním obsahem skelné fáze. Používají se pro extrémně namáhaná místa vyzdívek.

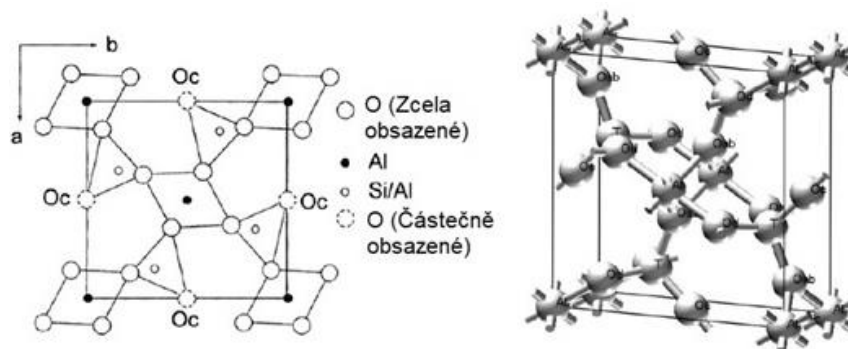
1.3.1 Mullit

Pod pojmem mullit si můžeme představit jednak minerál a jednak žárovzdorný materiál, který obsahuje určité množství mullitu. Podle normy žárovzdorný materiál s označením mullit obsahuje 72-85 % Al_2O_3 . V průmyslové praxi je označení mullit používáno pro širší skupinu keramických materiálů s obsahem Al_2O_3 od 65-85 %.

Mullit se v přírodě nevyskytuje, ale je běžně průmyslově vyráběn. Mullit vzniká za extrémně vysokých teplot, které působí na hlinitokřemičité minerály. Jediná přirozeně se vyskytující ložiska mullitu byla nalezena na ostrově Mull, poblíž Skotska. Ve skupině vysocehlinitých materiálů má mullit vzhledem ke svým vynikajícím vlastnostem výsostně postavení a v žárovzdorném průmyslu široké uplatnění. Většina tradičních žárovzdorných výrobků obsahuje mullit jako součást svého finálního složení [19].

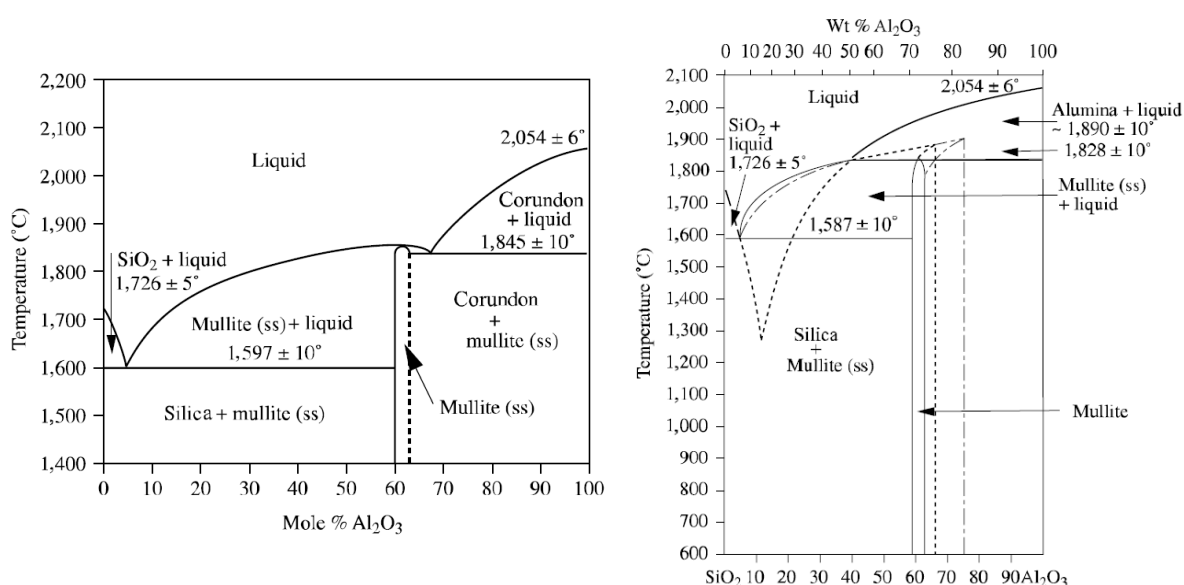
1.3.1.1 Mullit jako minerál

Mullit vykazuje různé poměry Al k Si, vztahující se k pevnému roztoku $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$, přičemž x je v rozmezí přibližně 0,2 až 0,9 (zhruba 55 až 90 molárních procent Al_2O_3). Tvoří dvě stechiometrické formy $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, nebo $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. První zmínka o minerálu podobném sillimanitu byla publikována již v roce 1928 [38] a od té doby vzniklo mnoho publikací, které se mullitem, jeho strukturou, kinetikou reakcí a podmínkami jeho krystalizace zabývaly [35][36][37][46] V závislosti na teplotě syntézy a atmosféře je mullit schopen inkorporovat řadu kationtů přechodného kovu a dalších cizích atomů.



Obrázek 6 Schéma buňky tvořící strukturu mullitu [46]

Pohled na fázový diagram Al_2O_3 - SiO_2 se od roku 1924 [42] stále vyvíjí. Studie z roku 1962 [40] popisuje, že se mullit nejlépe rozpouští v úzkém intervalu rozpustnosti okolo stechiometrického poměru 3:2, odpovídajícího $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. V úzkém teplotním intervalu dochází ke kongruentnímu tání, beze změny chemického složení roztoku při výpalu. Tomu neodpovídají závěry z roku 1975 [34], podle kterých nastává výrazná změna při teplotě 1830°C , kdy v tavenině inkongruentně krystalizuje α korund, za vzniku mullitu $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. Další doplňující informaci je pak možno nalézt ve studii z roku 1987 [39], podle které je možno potvrdit inkongruentní charakter tavení mullitu pouze za podmínky, že jsou v tavenině přítomny molekuly Al_2O_3 jako nukleační jádra, a bez jejich přítomnosti je charakter tavení kongruentní.



Obrázek 7 Al_2O_3 - SiO_2 diagram [34][33][40]

Krystalická struktura mullitu je orthorhombická (kosočtverečná), díky kyslíkovým vakancím je jeho stechiometrické složení v rozmezí 3:1 až 3:x [37]. Velmi častá je varianta $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Mullit se skládá z řetězců Al-oktaedrů (AlO_6) na okrajích a uprostřed jednotkové buňky, probíhající rovnooběžně s osou c. Tyto řetězce jsou spojeny Al-tetraedry (AlO_4), nebo Si-tetraedry (SiO_4) a jsou tvořeny dvojími řetězci, které rovněž probíhají rovnooběžně s osou c. Mullit má deformovanou krystalickou strukturu, skládající se z mírně zkroucených řetězců Al-oktaedrů, které probíhají rovnooběžně s osou c v orthorhombické jednotkové buňce. Tyto řetězce jsou spojeny pomocí nesouvislých dvojími řetězců Al-tetraedrů a Si-tetraedrů, s náhodně orientovanými atomy hliníku a křemíku [35]. Nesouvislosti těchto řetězců jsou zapříčiněny posunem některých hliníkových iontů (eventuálně křemíku) do běžně nevyplněných tetraedrických pozic, z důvodu nedostatku přítomných atomů kyslíku, schopných je vázat do běžných pozic. Okupování těchto nových míst rovněž zvyšuje koordinaci zbývajících atomů kyslíku a směřuje je k pozicím novým, které se od jejich původních pozic

mírně liší. Spojení oktaedrických a tetraedrických řetězců vytváří relativně široké strukturální kanálky, jdoucí rovnoběžně s osou c [44].

1.3.1.2 Mullit jako keramický materiál

Mullit má mimořádný význam pro tradiční i vyspělou keramiku, díky svým příznivým tepelným a mechanickým vlastnostem. Mikrostruktura mullitového materiálu může obsahovat kromě mullitu také skelnou fázi, cristobalit, spinel, nebo korund. Široká technická použitelnost mullitové keramiky je odvozena od jejích vynikajících vlastností, jako je vysoká tepelná stabilita, výborná odolnost proti teplotním šokům, vysoká hustota, nízká tepelná roztažnost a vodivost, vysoká pevnost (120-400 MPa) a lomová houževnatost. Dále mullitová keramika vykazuje nízkou plynopropustnost a velmi dobrou odolnost proti tečení. Při nepřítomnosti skelné fáze si mullit zachovává své pevnosti do 1500 °C. Mullit má také vynikající odolnost proti korozi v těžkých atmosférických podmínkách. Porovnání technicky relevantních vlastností mullitové keramiky s jinými oxidovými keramikami viz Tabulka 2. Porovnání ukazuje vysoký potenciál mullitu pro keramiku.

Tabulka 2 Vlastnosti mullitu ve srovnání s jinými vysokoteplotními oxidy [2]

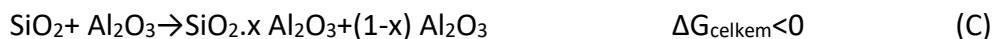
	Cordierit Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	Spinel MgAl ₂ O ₄	Korund Al ₂ O ₃	Stabilizovaný zirkon ZrO ₂	Mullit 3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂
Bod tání T _M [°C]	1465	2135	2050	2600	≈ 1830
Hustota ρ [g·cm ⁻³]	2,2	3,56	3,96	5,60	≈ 3,2
α 20 °C - 1400 °C [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	0	9	8	10	≈ 4,5
Součinitel tepelné vodivosti λ, při 20 °C	≈ 10-15	13	26	1,5	6
při 1400 °C [kcal/mhK]	-	4	4	2	3
Pevnost [MPa]	120	180	500	200	≈ 200
Lomová houževnatost K _{IC} [MPam ^{0,5}]	≈ 1,5	-	≈ 4,5	≈ 2,4	≈ 2,5

Běžné použití mullitu zahrnuje žárovzdorné materiály v metalurgickém průmyslu pro stropy elektrických pecí, mísiče kovů a indukční pece. Ve sklářském průmyslu se tyto žárovzdorné materiály používají v horní stavbě van, ve kterých se sklo taví, a pro konstrukci tažných komor. Mullit se často používá pro výrobu desek, pomocí kterých se obkládají pece a vysokoteplotní reaktory. V posledních letech spektrum skutečného, nebo potenciálního využití mullitu zahrnuje jeho použití jako matrice pro vývoj vysokoteplotních kompozitů, ochranných povlaků, komponentů turbínových motorů apod.

1.3.2 Syntéza mullitu

Nejdůležitější podmínkou pro získání této krystalické fáze je adekvátní množství oxidu hlinitého a oxidu křemičitého v pracovní hmotě. Stechiometrický podíl odpovídá 71,8 % hm. Al₂O₃ a 28,2 % hm. SiO₂ [48][27].

Vznik mullitu lze popsat pomocí následujících rovnic [27]:



První reakce odpovídá rozkladu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Nejdříve dochází k difúzi iontů Al^{3+} z krystalové struktury. Tento jev je energeticky náročný a rozrušování vazeb Al-O-Al zvyšuje volnou energii systému, tj. $\Delta G_1 > 0$. Druhá reakce odpovídá vzniku křemičito-hlinité taveniny. Během této reakce je struktura oxidu křemičitého modifikována ionty oxidu hlinitého a vytváří se tavenina $\text{SiO}_2 \cdot x \text{Al}_2\text{O}_3$, kde x představuje počet iontů oxidu hlinitého, který difunduje do struktury oxidu křemičitého. x je závislé na stupni nasycení. Tato reakce není energeticky náročná, protože v křemičito-aluminiových taveninách převládá vazba Si-O-Al, která potřebuje na rozrušení méně energie, než vazby Si-O-Si a Al-O-Al, které jsou přítomné v pevných sloučeninách oxidu křemičitého a oxidu hlinitého. Proto $\Delta G_2 < 0$ [52]. Celá reakce proběhne pouze pokud bude platit, že ΔG_2 (pokles volné energie systému) je vyšší než ΔG_1 (nárůst volné energie systému), takže ΔG_{Total} představuje zápornou hodnotu. To znamená, že pokles volné energie způsobený tvorbou vazby Si-O-Al v tavenině, musí být větší, než nárůst energie způsobený rozpuštěním $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Pokud $\Delta G_1 = \Delta G_2$, pak ΔG_{Total} je nula, což znamená, že $\text{SiO}_2 \cdot x \text{Al}_2\text{O}_3$ dosáhne termodynamické rovnováhy a pro pokračování reakce je nutné zvýšit teplotu, protože podle termodynamické rovnice $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, dochází zvýšením teploty (T) ke snížení ΔG_{Total} systému. Zvýšením teploty zvýšíme stupeň nasycení taveniny Al^{3+} ionty, hodnota x se zvýší, a v tavenině může být více iontů oxidu hlinitého, až do dalšího nasycení systému, kdy je znovu dosažena nová rovnováha. Každé zvýšení teploty vede ke zvýšení stupně nasycení. Když tavenina dosáhne stupně nasycení, při kterém je poměr iontů Al^{3+} a Si^{4+} blízko ke stechiometrickému poměru mullitu, dochází k nukleaci nové fáze, tj. mullitu. Existuje tedy teplota, při které je hodnota x ekvivalentní složení mullitu, a právě při této teplotě dochází k nejintenzivnější mullitizaci [52].

Na základě mechanismu tvorby mullitu je možné snížit teplotu, při které reakce začíná třemi různými způsoby:

- **Použití reaktivnějších surovin.**

Přítomnost reaktivnějšího oxidu hlinitého v počáteční fázi snižuje teplotu dostatečnou pro difúzi Al^{3+} iontů do křemičito-hlinité taveniny.

- **Použití křemičito-hlinitých zdrojů, které mají ionty Al^{3+} a Si^{4+} v kontaktu na molekulární úrovni.**

Pokud se jedná o reakci částic velikosti molekul, první fáze vzniku mullitu v podstatě odpadá a ve druhé fázi je navíc potřeba pro tvorbu $\text{SiO}_2 \cdot x \text{Al}_2\text{O}_3$ difuze Al^{3+} pouze na velmi krátkou vzdálenost.

- **Přidáním mineralizátorů**

Přítomnost mineralizátorů usnadňuje vznik mullitu. Jakmile jsou ionty Al^{3+} rozpuštěny v křemičité tavenině, mohou se vysrážet mullitová jádra, aniž by byla tavenina těmito ionty nasycena, což umožňuje růst zrn mullitu i při nižších teplotách.

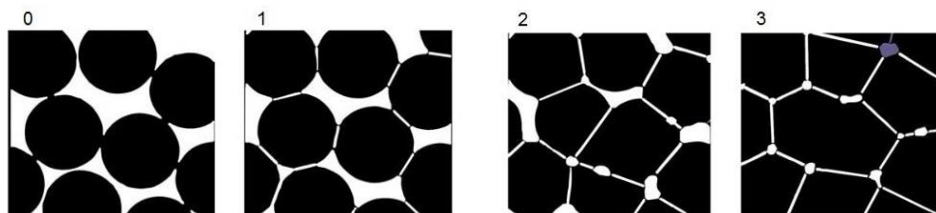
Výsledné složení mullitu silně závisí na podmínkách zpracování a na chování vstupních surovin při mísení a výpalu. Složení ovlivňuje chemismus přechodných fází, přítomnost, nebo nepřítomnost hranice zrn oxidu křemičitého a morfologie zrn vstupních surovin. Přítomnost křemičité taveniny je charakteristická vývinem mikrostruktury, mající prizmatická mullitová zrna. Pokud výsledný produkt obsahuje rentgenoamorfni, sklovitou fázi, je pro mullitové krystaly typický vysoký poměr stran. U materiálů bez obsahu skelné fáze jsou struktury sdružené, s chybějící hranicí zrn sklovité fáze a mají nízký poměr stran [52].

Mullit lze připravit slinováním, tavením, nebo chemickou cestou.

1.3.2.1 Mullit připravený slinováním

Slinování obecně nastává při normálním, atmosférickém tlaku. Částice se vzájemně spojí a vytvoří polykrystalický materiál. Slinování má tři stádia

- První je charakteristické vznikem slinovacích krčků
- Druhé je charakteristické zhutněním a smršťováním pórů
- Třetí představuje nárůst zrn a uzavírání pórů [53][54]



Obrázek 8 Struktura materiálu v různém stádiu slinování [47]

Začátek slinování je doprovázen smršťováním materiálu. Slinování může probíhat bez přítomnosti taveniny, nebo s taveninou. Nikdy však nesmí dojít k úplnému roztavení materiálu. Slinování bez přítomnosti taveniny je pomalejší, tavenina slinování urychluje [52].

Jestliže je množství vytvořené taveniny malé, tavenina je vytlačována do pórů a přispívá k pohybu hmoty. Dochází k částečnému rozpouštění částic, modifikuje se jejich morfologie a může to vést k rozvoji nových fází. K dentifikaci (zhutňování) dochází zaplňováním pórů taveninou. Jestliže je množství vytvořené taveniny velké, hovoříme o speciálním typu slinování, tzv. vitifikaci. Tavenina vzniká tavením některé z výchozích složek, nebo z produktů

reakce mezi těmito složkami. Tato tavenina vyplňuje prostory mezi neroztavenými částicemi a ke zhutňování dochází primárně pomocí pronikání kapaliny do mezer, působením kapilárních sil. Při následném chlazení vznikají krystalické fáze, nebo amorfní sklo. Tento typ slinování je charakteristický např. pro porcelán. Nicméně, množství taveniny nesmí být nadměrné a její viskozita nesmí být příliš nízká, jinak by se výrobek při výpalu zhroutil vlastní vahou.

Hnací silou slinování je snížení vnitřní energie soustavy, které vyplývá z redukce rozhraní pevná látka x plyn ve prospěch rozhraní pevná látka x pevná látka. Ochota slinovat závisí z mikroskopického hlediska na parciálním tlaku na rozhraní fází a ten závisí na zakřivení povrchu [52]. K difuzi atomů v krystalické mřížce dochází především v důsledku pohybu vakancí. Pod konvexním povrchem je vakancí méně, než pod rovným povrchem, a pod konkávním povrchem je vakancí více, než pod rovným povrchem. Vakance migrují z oblastí s vysokou koncentrací do oblastí s nízkou koncentrací a atomy se pohybují opačným směrem. Míra difuze je úměrná míře zakřivení povrchu částic. Tedy, čím menší jsou částice a čím je $1/r$ částice větší, tím je slinování snadnější. Vlivy na rozhraní jsou však zanedbatelné, oproti vlivu vnějšího tlaku a přiváděné energie.

Aby slinování probíhalo zdárně, musí být splněny termodynamické podmínky pro slinování a musí být dostatečná slinovací rychlost. Jedná se o pohyb pevných částic v pevné látce, který je velmi pomalý. Pohyb pevných částic v kapalině, nebo plynu je mnohem rychlejší. Transportním mechanismem může být tečení částic společně s taveninou, plastická deformace krystalů, difuze atomů do krystalů, vypaření a následná kondenzace, rozklad a následné srážení. Rychlost těchto transportních jevů je dostatečná pouze při dostatečně vysoké teplotě. Běžně se slinovací teplota pohybuje mezi $0,6-0,8 T_f$ (bod tání pevné látky) [53]. Při tvorbě slinovacích krčků je potřeba rozlišovat dva různé případy: Materiál, ze kterého slinovací krček narůstá může pocházet buď z povrchu slinované částice, nebo z vnitřku částice. V prvním případě nedochází k dentifikaci materiálu, nedochází k přibližování částic k sobě, ale pouze k jakémusi hrubnutí, narůstání zrn. Pohyb částic je realizován vnější difuzí, vnitřní difuzí, vypařováním a kondenzací. Ve druhém případě dochází ke snižování pórovitosti a k dentifikaci výrobku. Středy částic se k sobě přibližují. Pohyb částic je realizován difuzí na rozhraní zrn, při slinování za přítomnosti taveniny rozkladem a následným srážením a také pohybem taveniny [53].

Slinování bez přítomnosti taveniny.

Slinování v pevné fázi vyžaduje velmi jemné částice (mikrometrické) a vysoké teploty zpracování, proto je vyhrazeno pro náročné aplikace. Toto slinování probíhá ve třech po sobě jdoucích etapách:

V počáteční fázi je systém tvořen kulovitými částicemi, které jsou mezi sebou v kontaktu a v místech kontaktu částic se začínají vytvářet slinovací krčky.

Další fáze je charakteristická pouze otevřenou pórovitostí. Systém je tvořen mnohostěny, míra zhutnění je do 90 % [54].

Závěrečná fáze slinování začíná uzavíráním otevřené pórovitosti. Na konci procesu jsou ve hmotě pouze izolované, uzavřené póry. Tato fáze je spojená také s růstem částic. Částice, které mají méně, než 6 stran, se zmenšují na úkor ostatních částic s více stranami, které rostou [54].

Pokud chceme vytvořit hutný materiál bez pórovitosti, musí být rychlost růstu zrn kontrolována. Pokud je růst zrn příliš rychlý, póry se zachytí v nevhodné poloze, ve které se velmi obtížně eliminují.

Slinování za přítomnosti taveniny. Přítomnost taveniny usnadňuje slinování. Rychlost slinování je závislé na množství taveniny, viskozitě taveniny, smáčivosti taveniny a rozpustnosti dané pevné fáze v tavenině. Slinování za přítomnosti taveniny probíhá ve třech krocích:

Nejdříve dochází ke vzniku taveniny, která se pomalu pohybuje a rozpouští se v ní povrchové nerovnosti a malé částice. Rozpustnost pevné látky v tavenině je nejvyšší v místě dotyku jednotlivých částic.

V místech s nižší energií, většinou na rozhraní plynné a kapalně fáze, dochází ke srážení a zahušťování struktury.

Následuje poslední fáze, při které dochází k intenzivnímu formování a růstu krystalů a vzniku pevných roztoků. Je to poslední fáze zahušťování struktury materiálu a poklesu pórovitosti.

Při slinování za přítomnosti taveniny hrají důležitou roli chemické reakce. Mohou nastat tři případy:

Slabá reakce mezi taveninou a pevnou fází. Tavenina má význam především po zatuhnutí a pojí nezreagovaná zrna materiálu.

Silná reakce mezi taveninou a pevnou fází, kdy pevná látka taje kongruentně. Nedochozí ke změně chemického složení taveniny. Toto je případ vzniku mullitu z kaolinitu a křemenného písku. Při výpalu vzniká velmi viskózní křemičitá tavenina, ve které se rozpouští pouze velmi jemná zrna, a z této taveniny pak krystalizuje za dostatečně vysoké teploty mullit. Velká zrna křemene jsou transformována na cristobalit. Teplota tání je v tomto případě jasně daná a při konstantním tlaku se nemění.

Silná reakce mezi taveninou a pevnou fází, kdy pevná látka taje inkongruentně. V tomto případě se chemické složení taveniny mění. Není stejné, jako chemické složení pevné látky, která se rozpouští. Příkladem může být systém popsaný výše, ale obohacený tavivem, například živcem. V tomto případě vzniká velmi tekutá tavenina. Teplotní interval, ve kterém dochází k tavení, je široký. Obsah Al_2O_3 ve slinovaném mullitu je ovlivněn teplotou slinování, dobou tepelného zpracování, charakterem a velikostí zrn, účinností míšení výchozích materiálů. Slinování mullitických prášků o vysoké hustotě vyžaduje relativně vysoké teploty

kvůli vysoké hustotě vstupních surovin, malé styčné ploše reagujících zrn a také kvůli nízkému difuznímu koeficientu mullitu. Teplota mullitizace může být snížena použitím jemnějších vstupních surovin a rovněž lepším promísením surovin. Výchozí materiály jsou obvykle o velikosti mikrometru, jsou dostatečně malé na to, aby došlo k procesu mullitizace při relativně nízké teplotě probíhající za přiměřenou dobu [28].

Parametry, které máme k dispozici pro regulaci slinování a řízení vývoje mikrostruktury, jsou především podmínky slinování a složení pracovní hmoty (Tabulka 3).

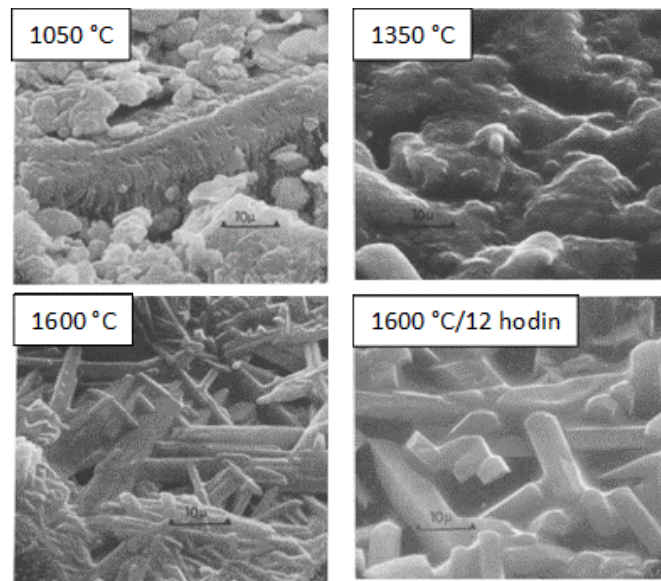
Tabulka 3 Parametry slinování [57]

Podmínky slinování	Složení pracovní hmoty
teplota zpracování	chemické složení výchozích prášků
doba zpracování	velikost a tvar částic
pecní atmosféra	míra kompaktnosti lisovaného prášku
tlak během tepelného zpracování (pro tlakové slinování).	

Běžně ke slinování dochází výhradně tepelným zpracováním při vysoké teplotě, ale ve specifických případech může být použit také zvýšený vnější tlak.

- atmosférické slinování - žádný vnější tlak během tepelného zpracování,
- tlakové slinování - během tepelného zpracování je zvýšen tlak, používá se jednoosé zatížení, nebo izostatický tlak. Tlakové slinování je náročné na výrobní zařízení a významně zvyšuje cenu vyráběného materiálu.

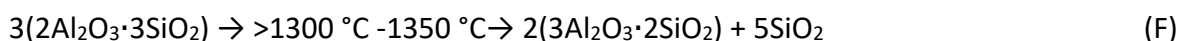
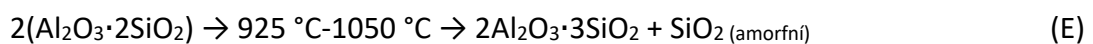
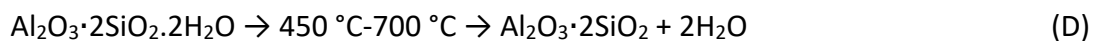
Mullit je obvykle syntetizován reaktivním slinováním kaolinitu ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) a oxidu hlinitého (Al_2O_3) při teplotách nad $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Produkce mullitu reaktivním slinováním hlinitokřemičitých surovin vzniká iontovou difúzí hliníkových iontů (Al^3) do vnitřního prostoru SiO_2 vrstev, vytvořených během rozkladu kaolinitu. Při výpalu kaolínu dochází při teplotách vyšších, než $450\text{ }^\circ\text{C}$ ke vzniku metakaolínu, a při teplotách vyšších, než $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ke vzniku vysokoteplotních minerálů, jako je mullit, spinel a cristobalit [10].



Obrázek 9 Změna mikrostruktury kaolínu v průběhu slinování

Fázové složení mullitu lze odvodit z rozkladu jílových minerálů probíhajícího při jejich ohřevu.

Nevýznamnější z nich jsou reakce kaolinitu:



Teoreticky vzniká v páleném kaolínu 64 % mullitu a 36 % cristobalitu. Reakce není ve svém průběhu jednoduchá. Přeměna kaolinitu na metakaolinit probíhá kvantitativně při cca 560 °C, jeho další přeměna na spinelovou fázi $\text{Al}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ při cca 950 °C však proběhne za souběžného vzniku amorfnní fáze. Do asi 1000 °C, pak velice mírně spinelová fáze přibývá, při dále se zvyšující teplotě nastává její silný pokles, až při 1350 °C zcela vymizí. Tyto děje jsou doprovázeny změnami fázového složení, kdy vzniká postupně cristobalit a mullit, ne však v množství odpovídajícím úbytku spinelové fáze, protože současně dochází ke vzniku další amorfnní fáze. Množství mullitu s narůstající teplotou stále výrazně přibývá. Za přítomnosti příměsí, jako jsou další jílové minerály (illit, montmorillonit, chlorit), či akcesorických nečistot (slída, živce), se amorfnní fáze tvoří již při 800–900 °C [28].

Jíl a reaktivní oxid hlinitý jsou výchozími materiály pro stechiometrický mullit připravený reakčním slinováním při 1600 °C / 3 h. Oxid hořečnatý a boehmit se přidávají jako slinovací pomocné prostředky ke zlepšení hustoty a snížení teploty slinování. Jíl a reaktivní oxid hlinitý zcela reagují při 1600 °C a vytvoří mullitovou fázi. Krystaly mullitu jsou ve tvaru jehliček s obdélníkovými plochami.

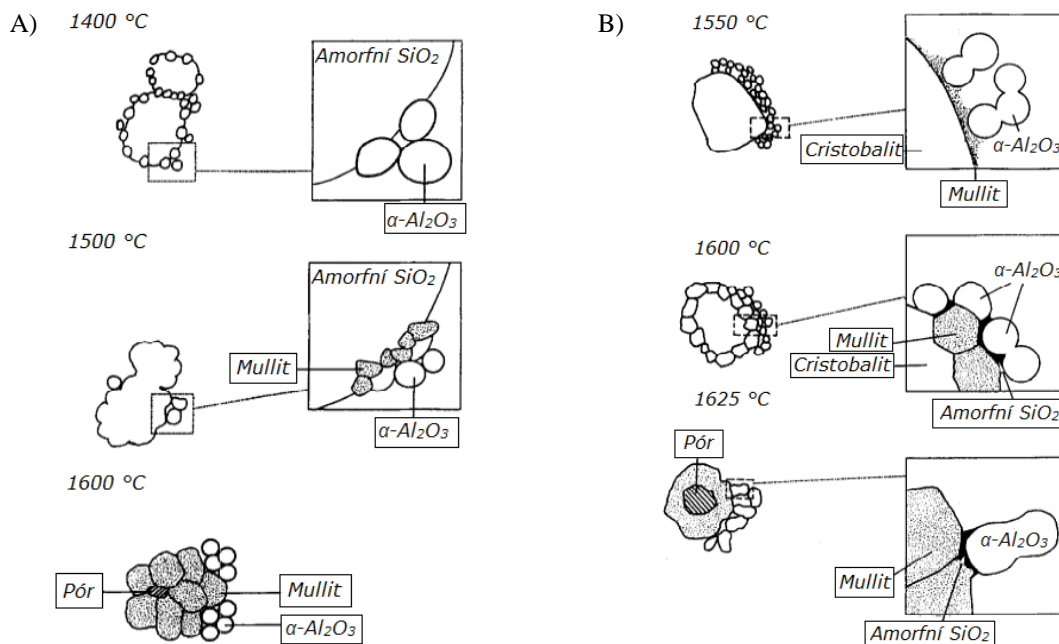
Syntetické mullitické ostřívo s asi 72 % Al_2O_3 se vyrábí ze směsi mletého technického oxidu hlinitého a kaolinitických substancí (plavených kaolínů, nebo žárovzdorných jíků). Suroviny se míchají za sucha v poměru odpovídajícímu požadovanému obsahu Al_2O_3 ve výrobku. Směs se

obvykle navlhčuje do konzistence plastické hmoty, která se tahá na vakuovém pásmovém lisu. Odřezávané polovýrobky se suší a vypalují podle obsahu Al_2O_3 na 1600–1700 °C. Při výpalu vzniká nejdříve primární mullit z kaolinitické substance. Oxid křemičitý, uvolněný při vzniku primárního mullitu, reaguje při 1200–1500 °C s oxidem hlinitým za vzniku sekundárního mullitu. Při 1400–1700 °C nastává růst krystalů mullitu a slinování. Míra přeměny na mullit závisí na obsahu Al_2O_3 , jemnosti vstupních složek, dokonalosti jejich homogenizace a na podmínkách výpalu [65].

Mullit je slinováním připravován z různých surovin a při různých teplotách výpalu.

Tvorba mullitu může být docílena také slinováním vysušené vodné suspenze oxidu hlinitého a kyanitu. Pro přípravu mullitu je použit submikronový oxid hlinitý, ke kterému se přidá minerální kyanit. Kyanit se tepelně rozkládá při teplotě nad 1400 °C za vzniku mullitu a volného oxidu křemičitého [96]. Slinováním materiálu v matrici bohaté na oxid hlinitý dochází k následné reakci oxidu křemičitého za vzniku dalšího mullitu, čímž vzniká hlinito-mullitický kompozit.

O přípravě mullitové keramiky z elektrárenského popílku také existuje několik vědeckých publikací [51][55][56]. Z pohledu efektivity nákladů je pro přípravu mullitu velmi slibné např. použití přírodního bauxitu a odpadního popílku [51].



Obrázek 10 Schématické znázornění vývoje mikrostruktury materiálu [57],
A-amorfnní SiO_2 a α -korundu, B-cristobalitu a α -korundu

Mullit vzniká při teplotách 1100 °C, pokud mícháme Al_2O_3 a SiO_2 na molekulární úrovni a při teplotách nad 1350 °C, když jsou částice Al_2O_3 a SiO_2 větší [44][45]. Kromě toho závisí vývoj

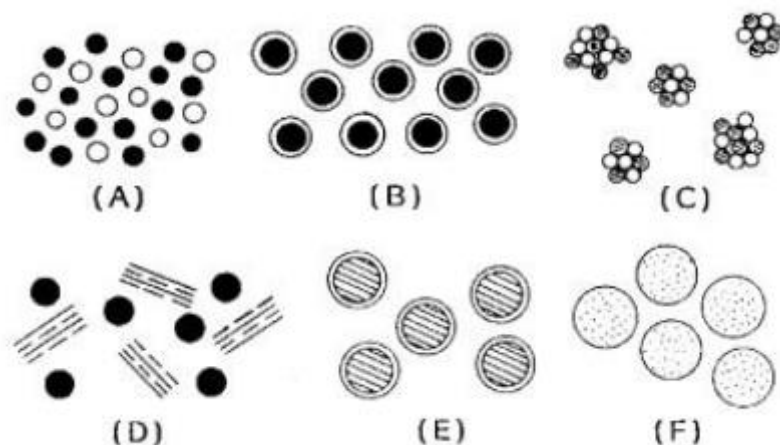
mullitu na kvalitě míchání surovin, na hutnosti surového výrobku a na jeho tepelném zpracování. Schématické znázornění vývoje mikrostruktury z amorfního SiO_2 a α -korundu, stejně jako z amorfního SiO_2 a cristobalitu viz Obrázek 10.

1.3.2.2 Tavený mullit

Tavený mullit je vyráběn roztavením surovin při teplotách nad 2000 °C. Tavení probíhá v elektrických obloukových pecích, anebo v indukčních pecích. Získaná tavenina se odlévá do ingotů a chladí se na teplotu místnosti, přičemž dochází ke krystalizaci mullitu. Ke krystalizaci mullitu můžeme použít také Czochralského metodu. Hladina nečistot v surovinách je relativně nízká. Pro výrobu tavených mullitů nižší kvality bývají použity bauxity, nebo směsi Al_2O_3 a kaolinitu [58]. Tavené mullity jsou bohaté na Al_2O_3 s přibližným složením 2:1 ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, tj. 78 hmotnostních procent Al_2O_3). Mullit vyrobený metodou tavení s obsahem 83 % Al_2O_3 , obsahuje více oxidu hlinitého než sintrovaný mullit, který byl vyroben ze stejných materiálů. Množství oxidu hlinitého v sintrovaném mullitu se pohybuje nejčastěji do 77 % [48][149].

1.3.2.3 Chemický mullit

Při výrobě se využívá toho, že ionty Al^{3+} a Si^{4+} jsou ve velmi těsném kontaktu. Mezi chemické metody přípravy mullitu patří metoda sol-gel [60][61][62], metoda srážení, hydrolýza, sprejová pyrolýza a chemická depozice par [41]. Složení takových mullitů silně závisí na výchozích materiálech a teplotním zpracování. Obecný přístup ke zpracování mullitových prášků (Obrázek 11) představuje míchání Al^{3+} a Si^{4+} na stupnici od atomové úrovně až po úroveň mikronovou [26].



Obrázek 11 Schématické mikrostrukturální modely mullitu připravené různými metodami (A) míchání solí (B) složené částice (C) hydrolýza alkoxidů (D) míchání jílových minerálů s oxidy hlinitými (E) koprecipitace (F) sprejová pyrolýza [26]

1.3.2.4 Mullit připravený metodou sol-gel

Pro syntézu solmullitu používáme koloidní roztoky Al_2O_3 , SiO_2 , anebo koloidní roztok mullitu. Tento koloidní roztok, sol, se následně převede na gel. Přechod na gel může nastat zvýšením koncentrace pevných částic v solu, přidáním vhodného gelačního činidla, anebo odstraněním rozpouštědla. Gel je materiál stále velmi měkký a pružný, ale již má pevnou 3D strukturu. Aby získal svoji pevnost, je potřeba ho vysušit a v případě syntézy mullitu musí být vypálen na odpovídající teplotu. Mullit získaný metodou sol-gel může mít různé vlastnosti a mikrostrukturu v závislosti na použitých prekurzorech, podmínkách gelace, sušení a výpalu [63][64].

1.3.2.5 Mullit připravený srážením

Metoda srážením je obecný termín, který se používá v chemii a materiálovém inženýrství pro proces přeměny látek v roztoku na pevnou formu tím, že se zredukuje podmínky rozpustnosti. Srážení je tedy proces, při kterém se sloučeniny rozpustné ve vodě, nebo jiném rozpouštědle, srážejí pomocí chemických reakcí, změny pH, teploty, nebo přidání srážecího činidla. Při srážení vznikají pevné částice, které se oddělí od roztoku, separují a čistí. Separované částice je nutné následně vypálit na teplotu potřebnou pro krystalizaci mullitu. Metodu srážení lze rozdělit do dvou typů: metoda koprecipitace a metoda jednofázového srážení.

1.3.2.6 Mullit připravený hydrolyzou

Hydrolyza je chemická reakce, při které se sloučeniny reagující s vodou (nebo jinými hydroxylovými sloučeninami) rozkládají na jednodušší sloučeniny za účelem vytvoření hydroxylových skupin. V případě hydrolyzy prekurzorů mullitu se jedná o reakci organokřemičitých a hliníkových sloučenin s vodou. Při hydrolyze prekurzorů mullitu, jako jsou organokřemičité a hliníkové sloučeniny, se jednotlivé organické a anorganické skupiny navázané na atomy křemíku a hliníku rozkládají na hydroxyly (OH). Tím dochází k rozpadu vazeb mezi křemíkem a organickými skupinami a mezi hliníkem a organickými skupinami. Následně se tvoří hydroxyly, které mohou dále reagovat a kondenzovat za vzniku mullitu ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$). Reakce hydrolyzy může být ovlivněna různými faktory, jako jsou teplota, pH a koncentrace reaktantů (prekurzorů a vody) [98]. Separované pevné částice je nutné následně vypálit na teplotu potřebnou pro krystalizaci mullitu. Správná teplota výpalu je pro úspěšnou přípravu mullitu s požadovanými vlastnostmi a strukturou klíčová.

1.3.2.7 Mullit připravený sprejovou pyrolýzou

Tato metoda má využití zejména v oblasti výroby vícesložkové keramiky. Kapičky prekurzoru jsou při použití této metody za zvýšeného tlaku stříkány do prostoru pece, kde velmi rychle dochází k jejich kalcinaci, za současných tepelných rozkladů, koagulace a snižování obsahu

rozpouštědel. Takto vyrobený mullit je v podobě prášků se submikronovými částicemi sférického tvaru.

1.3.2.8 Mullit připravený chemickou depozicí par (CVD)

Chemická depozice par (CVD) je speciální technika, která se používá zejména k vytváření tenkých vrstev pevných materiálů. Tento proces se často používá v průmyslu a výzkumu pro výrobu tenkých vrstev s přesně řízenými vlastnostmi. Princip procesu CVD spočívá v reakci plynů, nebo par látek v plynném stavu na povrchu materiálu, což vede k tvorbě pevných částic, nebo tenké vrstvy. [41].

1.3.3 Technologie výroby vysocehlinitých materiálů

Výroba vysocehlinitých (HA) materiálů se plně rozvinula až po roce 1945, kdy nastal velký průmyslový boom výroby Al_2O_3 . Tyto materiály tedy nemají tak dlouhou tradici jako výše popisovaný dinas, ale v aplikační sféře mají své nezastupitelné místo.

Vysocehlinité materiály jsou vyráběny z přírodních i z uměle vyrobených surovin. Skladba surovinové směsi je určujícím parametrem pro celý technologický proces a rozhoduje o výsledných vlastnostech produktu. Pracovní hmota se skládá z ostřiva a pojiva. Jako pojivo je u těchto výrobků používána směs jílu, mikroplniva (jemné složky ostřiv) a reaktivního Al_2O_3 . Surovinová směs musí mít optimální granulometrické složení ostřiva i mikroplniva, což je podmínkou pro dosažení maximální hutnosti materiálu.

Technologie je vždy volena podle požadavků na vlastnosti, zejména na hutnost, HA materiálu. Pro výrobu vysocehlinitých ostřiv, nebo tvarovek složitých a málo opakovaných tvarů, se používá lisování z plastického těsta. V drtivé většině případů se pak pro výrobu tvarovek používá lisování z drolenky.

Lisování z plastického těsta (60-65 % ostřiva)

Suroviny se mísí za sucha v kolovém mísiči, následně se přidává voda a hmota se dále homogenizuje v mísiči, nebo ve vakuovém šnekovém lisu. V případě ostřiv se hmota po vytažení na šnekovém lisu pálí, drtí a třídí na jednotlivé frakce, vlhkost pracovní hmoty se pohybuje mezi 15-20 %. V případě lisování tvarovek složitých tvarů se používá technologie ručního hutnění do dřevěných forem, v těchto případech má pracovní hmota vlhkost okolo 15 % [66].

Lisování z drolenky (80-95 % ostřiva)

Lisování probíhá na hydraulických lisech, lisovacími tlaky 50-100 MPa, obsah vody v pracovní hmotě je 2-5 %. Důležitý je také způsob lisování. Lisovat můžeme jednostranně, oboustranně, může se lišit počet zalisování, doba působení tlaku apod. Vzhledem k obsahu ostřiva a velkým lisovacím tlakům dochází k vysokému opotřebování kovových lisovacích forem.

Sušení. Průběh sušení závisí na vlhkosti výlisku, provádíme ho v kanálových, tunelových, nebo komorových sušárnách. Vzhledem k hutnosti výlisků a minimálnímu obsahu jílových složek je potřeba dbát na dokonalé vysušení tvarovek, neboť i minimální zbytková vlhkost může způsobit destrukci výrobku na počátku jeho výpalu [66].

Výpal probíhá ve vozokomorových, poklopových, tunelových pecích. Pálící křivka je pro každý materiál nastavována individuálně, teplota výpalu je 1300-1800 °C, doba výpalu je také velmi rozdílná, pohybuje se v řádech desítek hodin. Dobu výpalu ovlivňuje řada faktorů, jako velikost výrobku, vypalovací teplota, kvalita sušení, možnosti pece apod. Při výpalu dochází především k mullitizaci vazby, případně k přeměně andalusitu, kyanitu, nebo sillimanitu na mullit [66].

1.4 Žárověbetony

Žárověbetony můžeme rozdělovat podle různých hledisek. Podle obsahu CaO, podle způsobu tvarování, podle objemové hmotnosti a také podle vazby. Vazba v žárověbetonech, tedy pojivový systém žárověbetonů, se neustále vyvíjí. Na počátku, od dvacátých let až do konce padesátých let minulého století, byla v žárověbetonech používána hydraulická vazba, zejména portlandský a částečně hlinitanový cement [115]. V 50. a v 60. letech nastal poválečný boom a rozvoj žárověbetonů. Postupně se ustupovalo od použití portlandského cementu a stále více byl používán cement hlinitanový, který obsahoval stále nižší množství tavicích oxidů, zejména CaO. Začala být používána chemická vazba, využívající fosfáty, vodní sklo, hlinité a hořečnaté sírany, nebo chloridy. Další vývoj pojivových systémů žárověbetonů nastal v 80. a 90. letech minulého století, díky dostupnosti nových, čistších surovin, mikromletých prášků, nanomateriálů a nových aditiv. Ve vývoji žárověbetonů byla pozornost zaměřena také na optimalizaci křivky zrnitosti kameniva, a to i v oblasti pod 0,1 mm [116]. Jako pojivo začalo být v 90. letech používáno také hydraulické Al_2O_3 , a objevily se první studie zabývající se vazbou sol-gel a jejím využitím v žárověbetonech [117][118]. Od studií k využití v žárověbetonech však vede dlouhá a trnitá cesta plná kompromisů a slepých uliček. Každý pojivový systém má své výhody i nevýhody, a je potřeba jej vybrat vhodně pro danou aplikaci, případně pro danou pozici v aplikaci.

Použití hlinitanových cementů omezuje vysokoteplotní aplikace žárověbetonů, protože vápno, přítomné v cementu, vytváří reakci s oxidem křemičitým a dalšími nečistotami přítomnými v systému taveninu, a zhoršuje vlastnosti za zvýšených teplot. U žárověbetonů s vysokým obsahem cementu, tvoří CaO sloučeniny s nízkou teplotou tání také v systémech $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$, $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ atd. Snížení obsahu cementu snižuje množství CaO, a tím snižuje množství vznikající taveniny a vede ke snížení degradace vlastností za zvýšených teplot [68][120]. Také interakce mezi částicemi cementu, jemnými plnivovými materiály a přísadami, modifikujícími vlastnosti žárověbetonu při jeho zpracování, činí celý systém citlivějším na vysoké teploty [121]. Protože CaO určuje základní charakter hmoty, není korozní odolnost systémů

obsahujících cement optimální. Sušení a vypalování žárobetonů, obsahujících cement, vyžaduje také zvláštní pozornost, protože odstranění vlhkosti může způsobit destrukci, odlupování nebo praskání.

Kvůli potřebě minimalizace obsahu cementu v žárobetonech byla pozornost vývoje v posledních letech zaměřena na pojiva bezcementová, tedy bez obsahu CaO. Mezi různými možnostmi, které byly vyvinuty, se jeví jako velmi dobře použitelný koloidní oxid křemičitý [71]. Přestože jsou na trhu v současnosti dostupné koloidní roztoky Al_2O_3 , SiO_2 , mullitu, korundu atd., sol oxidu křemičitého je pro využití v žárobetonech nejvýhodnější. Kromě vysoké stability a vysokého obsahu pevných látek je křemičitý sol vhodný jako zdroj nanočástic SiO_2 pro tvorbu mullitu v soustavách na bázi oxidu hlinitého [121][122].

Křemičitý sol je vodná koloidní disperze částic oxidu křemičitého o velikosti nano a sférického tvaru [123][124][125]. Částice solu jsou tak malé, že ve vodě nesedimentují, ale jsou dostatečně velké na to, aby nevstoupily do mezimolekulárních prostorů vody, tj. nerozpustily se. Koloidní oxid křemičitý je čirá kapalina, která je těžší než voda, díky přítomnosti suspendovaných částic oxidu křemičitého, a je elektrostaticky stabilizována za vzniku stabilní suspenze. $[SiO_4]^{4-}$ tetraedry, základní jednotky koloidního oxidu křemičitého, jsou ve vodě náhodně distribuovány [59].

Žárobeton se skládá ze žárovzdorného kameniva, mikroplniva a pojiva. Jako pojivo je v žárobetonech možné k vytvoření koloidní vazby využít křemičitý sol. Sol obalí částice mikroplniva, a vzniklá pasta pojí žárovzdorné kamenivo. Sol je pomocí gelačního činidla transformován na gel, který zpevňuje materiál za normálních teplot. Po vysušení, je potřeba dosáhnout určité, minimální, manipulační pevnosti materiálu. Své finální vlastnosti tato vazba získá až po výpalu. Vazba je prostá všech znečišťujících oxidů, což je zárukou odolnosti materiálu vůči vysokým teplotám. [126]

V žárobetonech se vyskytují různé druhy vazeb.

- keramická vazba,
- hydraulická vazba,
- anorganicko - chemická vazba,
- organicko - chemická vazba.

Tabulka 4 Teplotní rozsah působení jednotlivých typů vazeb v žárobetonu

Typ vazby	Teplotní rozsah účinnosti [°C]	
	Počátek	Konec
Keramická	800-1100	1700-1900
Hydraulická	20-100	200 - 600
Anorganicko - chemická	20 - 300	1000 - 1400
Organicko – chemická	20-50	<250

Při vývoji nových žárobetonů je pozornost zaměřena především na kvalitu vstupních surovin, nová pojiva, mikroplniva a účinné přísady [69]. Žárobetony jsou klasifikovány podle obsahu

CaO (Tabulka 5), podle použité vazby, podle chemického složení, objemové hmotnosti, anebo podle způsobu aplikace [70]. Obsah CaO v žárobetonu významně ovlivňuje jeho vlastnosti za zvýšených teplot, zejména odolnost vůči korozi, klasifikační teplotu, anebo únosnost v žáru. Z tohoto důvodu je v posledních letech věnována velká pozornost zejména žárobetonům s nízkým obsahem cementu (LCC), velmi nízkým obsahem cementu (ULCC) a žárobetonům bezcementovým (NCC). Nejčastěji používaným typem hutného žárobetonu jsou žárobetony ztekucené DC (Deflocullated Castable). Tyto žárobetony jsou charakteristické obsahem alespoň jedné ztekucující přísady a obsahem min. 2 % částic velikosti pod 1 μm . Tyto žárobetony se dále rozdělují podle obsahu CaO.

MCC Obsahují > 2,5 % CaO, což znamená, že obsah cementu u těchto žárobetonů je 6 - 15 %. Přidání ztekucovadel do žárobetonů se středním obsahem cementu umožní snížit množství záměsové vody a tím zvýšit hutnost a mechanické vlastnosti žáromateriálu, neboť množství záměsové vody zvyšuje množství pórů. Díky tomu jsou zlepšeny také další užité parametry - vyšší mechanická pevnost, rozměrová stabilita, dobrá odolnost vůči korozi a abrazi. To předurčuje tyto materiály pro náročnější provozní podmínky. Zpracovávají se nejčastěji vibrolitím [43].

Tabulka 5 Rozdělení ztekucených (DC) žárobetonů [43]

Žárobeton obsahující min 1 ztekucovadlo+ min. 2 % částic <1 μm	Obsah CaO [%]	
	min	max
žárobeton se střením obsahem cementu (MCC)	> 2,5	
žárobeton s nízkým obsahem cementu (LCC)	> 1,0	$\leq 2,5$
žárobeton s velmi nízkým obsahem cementu (ULCC)	> 0,2	$\leq 1,0$
bezcementový žárobeton (NCC)	0	$\leq 0,2$

LCC systémy obsahují pouze 1,0 - 2,5 % CaO, tedy 3-8 % cementu.

Cement zhoršuje žárové vlastnosti žárovzdorných materiálů a tím snižuje teplotu jejich použití, jelikož se tvoří tavenina již při nízkých teplotách. CaO obsažený v cementu reaguje při vyšších teplotách s SiO_2 a s Al_2O_3 v kamenivu, čímž vzniká kapalná fáze se složením podobným anortitu ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$) a gehlenitu ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) s nízkými teplotami tání.

Vysoký obsah cementu v běžných žárobetonech zhoršuje řadu užitečných vlastností, např. negativně ovlivňuje strukturu pojiva v přechodové oblasti, a tím způsobuje pokles pevnosti, zvyšuje se pórovitost a klesá odolnost proti náhlým změnám teplot a odolnost proti otěru. Rozvojem LCC systémů byly tyto nedostatky částečně překonány. LCC systémy se však neobejdou bez podílů super jemných prášků fungujících jako mikroplnivo <1 μm , které zajišťuje tixotropní chování. Při zpracování směsi je potřeba použití plastifikačních přísad.

Druh použitého cementu významně ovlivňuje vlastnosti nízkocementových žárobetonů [73].

ULCC žárobetony obsahují max. 3 % cementu, obsah CaO se pohybuje v rozmezí 0,2-1,0 %. Vlastnosti jsou velmi podobné žárobetonům s nízkým obsahem cementu. Umožňuje použití velmi malého množství záměsové vody, při zachování důležitých vlastností.

Žárobetony LCC a ULCC jsou vzhledem k tixotropnímu chování směsí s velmi nízkou vlhkostí zpracovatelné na monolit pouze vibrací. Zvýšením vlhkosti se zvýší litelnost směsi, ale zároveň se sníží pevnost monolitu. Pro složitější tvary, které jsou špatně vibrovatelné, byly vyvinuty tzv. samotekoucí žárobetony (SFC - Self Flowing Castable). **SFC** mají zásadní změny v křivce zrnitosti, obsahují mikropřísky a speciální deflokulační činidlo. Přídavek vody je obvykle pouze 4,5 – 7,5 %. Dosahované pevnosti jsou srovnatelné s LCC. Během tuhnutí a tvrdnutí hlinitanových cementů dochází k fázovým změnám v závislosti na čase a teplotě [73].

NCC žárobetony se vyznačují zpracovatelností při nízké vlhkosti cca 5 %. Obsahují $\leq 0,2$ % CaO. Přídavkem vhodných disperzních látek podporujících ztekucení a přídavkem mikropřísad (amorfního SiO₂, hydratizované Al₂O₃) dosáhneme tixotropního chování žárobetonu. Nejvíce jej ovlivňuje jemná frakce, tvořící 25 – 35 % z celkového složení žárobetonu o velikosti zrn < 45 μm (matrix). Tento matrix ovlivňuje ve výsledném žárobetonu především hustotu uložení částic a tím množství záměsové vody, pevnost za surova i dobu tuhnutí.

Například dávkováním hydratizovaného oxidu hlinitého v rozmezí od 3 do 7 %, mohou monolity nabývat po vysušení pevností i nad 50 MPa. Z technologického hlediska je důležité dodržení teploty zpracování žárobetonu v rozsahu teplot od 18 do 38 °C. Matrixem obsahujícím mikropřísky namísto hlinitanového cementu lze zabezpečit zvýšenou odolnost proti struskám, vyšší lomovou houževnatost, vyšší pevnost za vysokých teplot po namáhání teplotními změnami a vyšší odolnost proti otěru. Nízký obsah vody spolu s těmito opatřeními v oblasti zrnitosti, zaměřenými na maximální zaplnění prostoru, umožňuje získat žáromonolity s pórovitostí po tepelném zpracování pod 14 % [72]. Bezcementové žárobetony obsahují namísto cementů látky vytvářející chemickou vazbu, hlavně tzv. anorganické polymery, přičemž způsob zpracování zůstává stejný, jako u žárobetonů obsahujících cement.

1.4.1 Technologie výroby žárobetonů

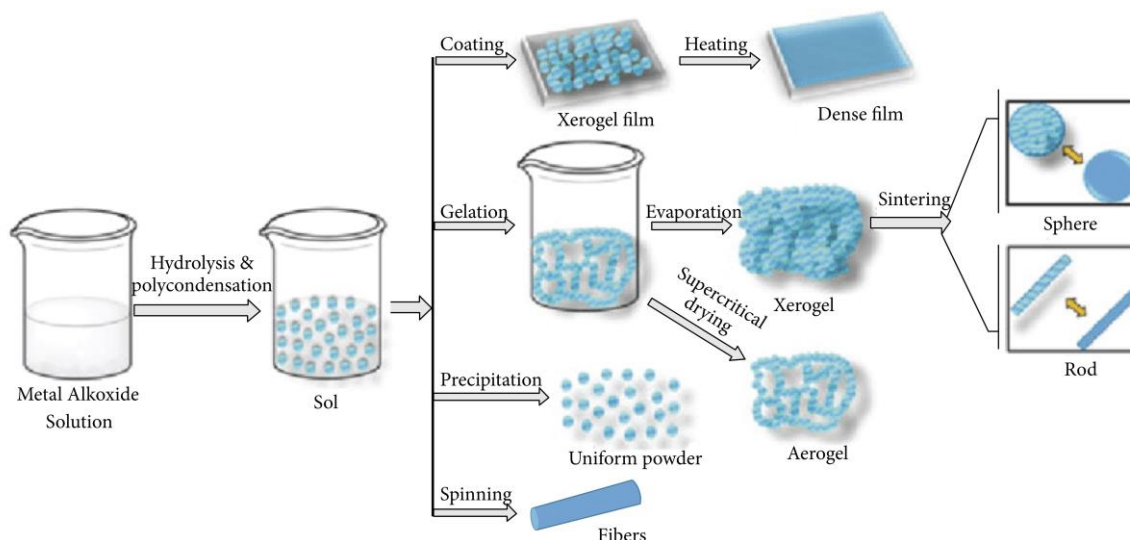
Žárobetonová směs obsahuje kamenivo, mikroplnivo (matrix), ztekucovadla, regulátory tuhnutí a případně vlákna [70]. Žárobetonová směs obsahuje až desítku složek a jejich přesné dávkování je pro výrobu kvalitního žárobetonu podmínkou nutnou. Stejně jako u HA materiálů, je i zde nutné zajistit optimální granulometrické složení kameniva i matrixu. Granulometrie má rozhodující vliv na zpracovatelnost směsi a její hutnost [70]. Pro přípravu směsí používáme míchače s nuceným mícháním. Nejdříve je za sucha mícháno kamenivo, poté se přidává matrix a nakonec jsou dávkovány tekuté komponenty. Připravená směs požadované konzistence je následně zpracována do monolitů [43]. Buď se z ní vytváří tvarový výrobek (většinou velkoobjemový), určený na přesné místo v dané aplikaci, nebo se směs

ukládá do bednění v místě aplikace, anebo je pro aplikaci žárobetonu použito mokrého, či suchého vrhacího postupu [26].

Vývoj v oblasti žárobetonů se zabývá především LCC, ULCC a NCC žárobetony. Popíšeme tedy chování těchto materiálů při jejich uvádění do provozu: V pojivové matici nízkocementových (LCC) žárobetonů jsou důležitou součástí hydrátové fáze hlinitanového cementu a speciální mikroplniva. Při 65 °C dochází k tvrdnutí a zároveň se tvoří gehlenit C_2ASH_5 . Tento nad teplotou 200 °C přichází o vodu a znovu se objevuje, tentokrát však v amorfni formě. U ULCC systémů se přidává jemný reaktivní Al_2O_3 , čímž se umožňuje tvorba mullitu A_3S_2 (ve formě jehliček) a CA_6 fáze a následně vznik mullitových zrn [75][76]. Mullit zlepšuje charakteristiky struktury za vyšších teplot. Při zvyšování teploty se z hydrátových fází ztrácí voda, tvoří se reaktivní CaO a Al_2O_3 , spojuje se s mikroplnivem a reaguje za vzniku keramické vazby. U ULCC systémů je dehydratace nevýrazná, na rozdíl od žárobetonů s vysokým obsahem cementu. Nedochozí ani k oslabení struktury, které v určitém teplotním intervalu způsobuje pokles pevnosti. Po přidání kyseliny křemičité vykrytalizuje gehlenit při 900 °C. Dále vznikají kalcium aluminát CA a CA_2 , anortit CAS_2 a cristobalit, který reaguje při 1300 °C s Al_2O_3 na mullit. Při zahřívání vzniká tavenina, jež po vychladnutí tvoří skelnou fázi, která při teplotě nad 1200 °C snižuje pevnost, zejména u LCC systémů [69][70].

1.4.2 Metoda sol-gel

Název metody sol-gel je odvozen z toho, že se pevné částice, rozptýlené v koloidním roztoku (solu), začnou za předem definovaných a kontrolovaných podmínek spojovat a tvořit koherentní síť (gel) [80][59]. Gel se zpevňuje sušením a následným výpalem. Přednost sol-gel metody spočívá v odstranění cementu a tedy CaO ze složení žárobetonu, které se tak vrací do dvoufázového systému $Al_2O_3 - SiO_2$. Vzhledem k tomu, že toto pojivo nereaguje chemicky se složkami žárobetonu, nevytváří se hydráty, které by bylo nutno při ohřevu rozložit. Voda, obsažená ve směsi, pojené vazbou sol – gel, se uvolňuje při teplotě do 120 °C [61]. Další ohřev takovéto konstrukce proto není ohrožen destrukcí vodní parou. Permeabilita konstrukce je vyšší, což umožňuje rychlý ohřev na pracovní teplotu bez nebezpečí destrukce, přičemž dosahovaná pórovitost a ostatní fyzikální vlastnosti jsou srovnatelné s materiály LCC a ULCC [64]. Tato metoda s sebou nese ještě další výhody, jako je zkrácení času nutného pro homogenizaci žárobetonu, sklon k samotečení a tím jednodušší instalace, nižší potřeba rozdělovací vody a tím kratší doba potřebná k sušení žárobetonu a vyšší odolnost vůči korozi [71].



Obrázek 12 Princip metody sol-gel [59]

Pojivový systém žárobetonu může být tedy s výhodou tvořen metodou sol-gel, která vytváří koloidní vazbu [59]. Koloidní vazba začala být používána již v osmdesátých letech 20. století. Mezi pojiva, která na principu koloidní vazby pracují, můžeme řadit mikromleté jíly, super jemné práškové oxidy, anebo soly. Velmi malá vzdálenost mezi extrémně malými částicemi koloidní suspenze je u solů překonávána Van der Waalsovými silami a postupně dochází ke koagulaci částic. V případě, že je do systému přidáno koagulační (gelační) činidlo, celý proces se urychluje. Pokud je koloidní silika (sol SiO_2) smíchána s mikroplnivem (matrixem) žárobetonu, zrna jsou solem obalena a po přidání gelačního činidla jsou pojena vzniklým gelem, který vytváří v žárobetonu vazbu. Vysušený gel, xerogel, je po vysušení nositelem pevností žárobetonu [72]. Z dostupných koloidních systémů je v keramickém průmyslu nejrozšířenější použití solu SiO_2 . Silica sol se vyznačuje vysokou stabilitou (jeho stárnutí probíhá pomalu ve srovnání s ostatními koloidními roztoky), vysokým obsahem pevné fáze v roztoku a potenciálem tvorby mullitu při relativně nízkých teplotách v systémech obsahujících volné Al_2O_3 . Naopak v systémech s obsahem alkálií může docházet k tvorbě nízkotavitelných eutektik, tvorbě skelné fáze a tím ke zhoršování žárových vlastností materiálů [73].

Vývoj v oblasti netvarových žárovzdorných materiálů byl akcelerován nárůstem spotřeby těchto materiálů a také rychlým rozvojem nanotechnologií v posledních dvou desetiletích. To ukazuje také rostoucí spotřeba nanomateriálů v oblasti výroby žárovzdorných materiálů [74][75]. Jedná se zejména o využívání jemných nanoprášek a koloidních suspenzí. Jejich použití významně přispívá k vyšší hutnosti a pevnosti žárobetonů a přináší značné výhody při sušení žárobetonových tvarovek [76][77][78].

Při použití nanoprášek v matrixu je celý systém náchylný k aglomeraci částic. Příčinou je značná reaktivita těchto částic způsobená jejich vysokým měrným povrchem. Nanočástice mohou

zlepšit reologii čerstvého žárobetonu, pouze pokud je aglomeraci zabráněno [70]. Širokému využití nanoprášků brání především jejich cena. Použití koloidních roztoků je proto mnohem jednodušší, dostupnější a pro uživatele finančně výhodnější [79].

Koloidní sol, viz také Kap.1.5.2.7, je stabilní disperze pevných částic ve vodě. Částice jsou v solu stabilizovány, aby nedocházelo k jejich koagulaci, případně k jejich sedimentaci. Velikost částic je standardně 1-1000 nanometrů. Při použití koloidních roztoků vznikají ireverzibilní gely.

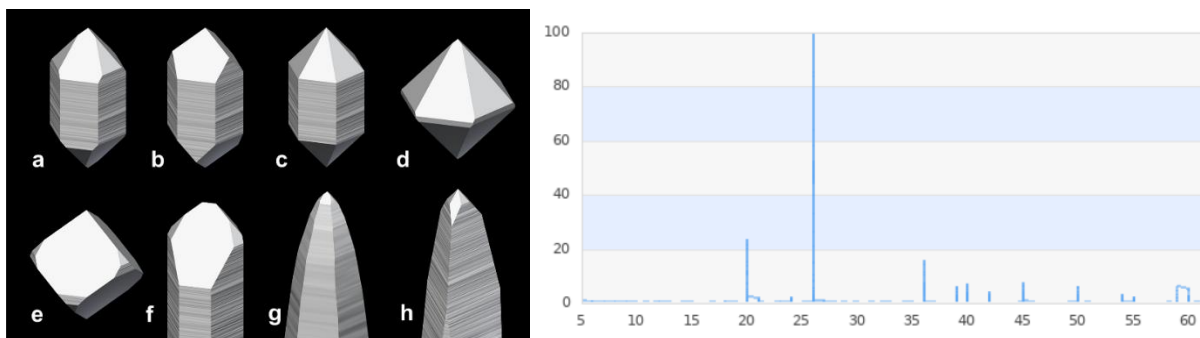
Ireverzibilní gely jsou považovány za neelastické, mluví se o nich jako o rigidních (tuhých) gelech, které se sušením mění na porézní xerogel o přibližně stejném objemu jako výchozí lyogel. Rozdíl oproti kovalentním gelům je, že xerogel nelze zpět přeměnit na lyogel. Xerogel sice dokáže vstřebat určité množství kapaliny (často značné), ale nenastane přeměna na původní rosolovitý stav [64]. Vznik ireverzibilních gelů je spojen s gelací lyofobních solů, k níž dochází obvykle při snížení agregátní stálosti soustavy. Částečným odstraněním ochranné vrstvy ztrácejí částice na některých místech povrchu stabilitu, což má za následek vzájemné spojení přímo na těchto místech. Přidáním elektrolytu o koncentraci nižší, než koagulační práh (minimální koncentrace elektrolytu schopná vyvolat srážení lyofobního systému), se provádí odstranění stabilizujícího faktoru. Zásah je třeba provést tak, aby u částic nedocházelo ke koagulaci (srážení), ale aby vytvořily síťovitou strukturu [76]. Vzniku gelu napomáhá zmenšení rozměrů částic při konstantní hmotnosti disperzního podílu (podíl látky, která je rozptýlená v látce jiné). Značný význam má pro tvorbu gelu tvar jejich částic, pokud jsou částice anizometrické, gel díky tomu vzniká mnohem snáze. V okamžiku, kdy je disperzní podíl tvořený jehlicovitými, nebo destičkovitými částicemi, je pro vznik gelovité struktury zapotřebí menší koncentrace, než u solů s kulovitými částicemi [64][80]. Na rychlost tvorby i na vlastnosti vznikajícího gelu může mít značný vliv také teplota.

1.5 Suroviny pro výrobu žáromateriálů

Jelikož byl výzkum a vývoj zaměřen na dinas, vysocehlinité materiály a žárobetony, budeme se zaměřovat na suroviny pro výrobu těchto žáromateriálů. Obecně je možné říci, že suroviny musí být čisté bez příměsí škodlivých oxidů, jsou přírodní, nebo uměle vyrobené a patří do dvousložkového diagramu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Obrázek 4).

1.5.1 SiO_2

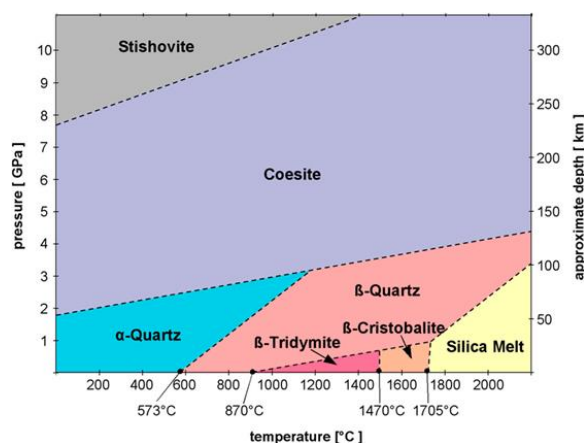
Formou SiO_2 , nejrozšířenější v přírodě, je jeho krystalická podoba neboli křemen. Křemen je jedním z nejběžnějších minerálů, vyskytujících se v zemské kůře. Pokud je křemen čistý, tvoří bezbarvé, průhledné a velmi tvrdé krystaly a vyskytuje se v mnoha barvách. V přírodě se vyskytuje v podobě křemenného písku, křemenců, různých druhů křišťálů, jako součást vyvěřelých hornin, pískovců a jako příměs v jílech a kaolínech. β -křemen (nízkoteplotní křemen) je stálý při běžných teplotách.



Obrázek 13 Morfologie krystalů křemene, XRD záznam čistého nízkoteplotního křemene [81]

Křemen se vyskytuje ve dvou variantách. Běžnější je makrokrytalický křemen, je tvořen viditelnými krystaly, nebo zrna. Příkladem jsou horninové krystaly nebo zrna v pískovci. Méně běžný je mikrokrytalický křemen. Ten je tvořen agregáty mikroskopických krystalů křemene. Polyformy křemene jsou cristobalit a tridymit (vznikají za vysoké teploty při atmosférickém tlaku), zatímco coesit, seifertit a stishovit vznikají za vysoké teploty a vysokého tlaku (Obrázek 14), se na zemském povrchu vyskytují minimálně, zejména v oblastech dopadu meteoritů [82]. Zahříváním nízkoteplotního křemene nastávají v jeho struktuře změny, vznikají jeho modifikace s různými vlastnostmi fyzikálními i krystalografickými (Obrázek 15).

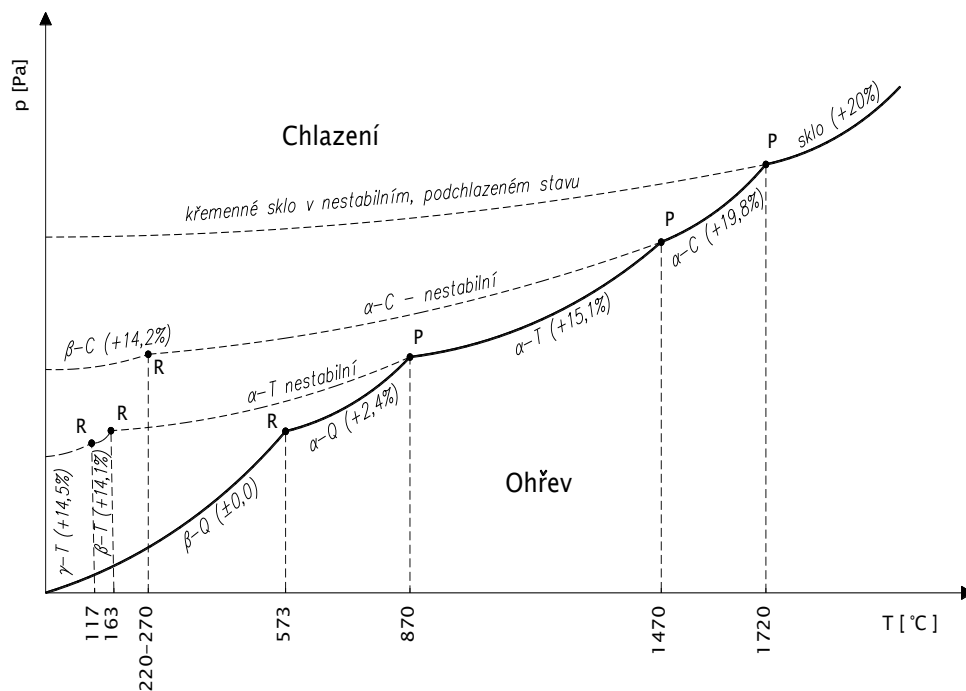
SiO₂ může existovat v několika krystalických a jedné amorfní modifikaci. Za normálního tlaku rozlišujeme celkem osm modifikací SiO₂ [83]. Vzhledem k vlastnostem těchto modifikací je nejdůležitější znát objemové změny vyvolané přeměnami SiO₂ a rychlost, kterou tyto přeměny probíhají.



Obrázek 14 Podmínky vzniku coesitu a stishovitu [82]

Přeměny označené v jednofázovém diagramu „P“ (Obrázek 15) jsou pomalé a náležejí k typu tzv. přeměn rekonstrukčních. Tato přeměna se označuje také jako přeměna nevratná, probíhá zvolna (minuty, hodiny) od povrchu dovnitř krystalu. Při těchto přeměnách nastává porušení vazeb v sekundární koordinační sféře a úplná změna uspořádání tetraedrů SiO₄. Tento proces

se vyznačuje vysokými hodnotami aktivační energie, což přispívá k tomu, že vysokoteplotní formy lze přechladit pod teplotou přeměny, aniž vznikne forma termodynamicky stabilní [83]. Přeměny označené v jednofázovém diagramu „R“ náležejí k typu přeměn rychlých, displacivních, při nichž vznikají pouze strukturní změny menšího rozsahu, jež nevyžadují přerušování vazeb, nebo změnu koordinačních čísel. Tato přeměna se označuje také jako přeměna vratná, probíhá velmi rychle (sekundy) v celém objemu krystalu najednou. Posoudíme-li oba uvedené druhy přeměn, vidíme, že vratná přeměna probíhá jen při malých změnách struktury mřížky. Přesněji řečeno tehdy, nenastane-li zlomení vazeb, nýbrž pouze jejich deformace. Při tom se mění symetrie a mřížka má větší pevnost.



Obrázek 15 Schéma přeměn SiO_2 v žáru

Legenda: T - tridymit, C - cristobalit, Q - křemen, P - pomalá fázová přeměna, R - rychlá fázová přeměna. V závorkách jsou uvedeny objemové změny vyvolané příslušnou fázovou přeměnou.

Charakteristické znaky obou druhů přeměn:

Přeměna vratná

- nastává ihned, jeli dosaženo teploty přeměny
- proběhne za několik sekund, tedy prakticky ihned v celé hmotě
- strukturální změna mřížky je malá, prakticky nastane jen její deformace
- rozdíl obsahu energie výše a níže teplotní modifikace je poměrně malý
- při zahřívání nastane přeměna za mírně vyšší teploty než při chladnutí - hystereze
- povaha přeměny je taveninová

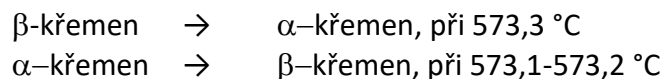
Přeměna nevratná

- nastává postupně, je-li udržována dostatečně dlouho teplota na přibližné teplotě přeměny
- probíhá jen velmi pomalu a šíří se z krystalizačních jader, nebo z povrchu krystalu
- strukturální změna je velká, nastane zlomení vazeb a zaujetí stálejších poloh za změněných poměrů

- rozdíl obsahu energie výše a níže teplotní modifikace je značný
- nastává hystereze
- povaha přeměny je většinou taveninová

Čím podobnější je krystalická struktura dvou polymorfních přeměn, tím rychleji může probíhat jejich vzájemná přeměna.

V přírodě nejrozšířenější formou SiO_2 je nízkoteplotní stabilní modifikace β -křemen. β -křemen se přeměňuje při 573°C v α -křemen. Tato přeměna probíhá ve velice krátkém intervalu teplot [84]



Příměsi obsažené v přírodním křemenu mají vliv na přeměnu β -křemene na α -křemen, která se při obsahu iontů Li^+ , Na^+ , K^+ , Al^{3+} v křemenci snižuje na 563°C . Celková doba přeměny β - α závisí na rychlosti přívodu tepla ke krystalu, ale i tak probíhá tato přeměna velmi rychle [84][85].

α -křemen se v přírodě nevyskytuje, protože je stálý jen v rozmezí teplot 573°C až 870°C .

Někteří autoři [86] uvádějí, že α -křemen je stabilní až do teploty 1025°C , ovšem za předpokladu, že je velmi čistý (nečistoty $<10^{-2}\%$) pak přechází na cristobalit. Při 870°C se α -křemen pomalu za přítomnosti silného taviva a při dostatečném rozemletí přeměňuje v α -tridymit. Je třeba poznamenat, že v přítomnosti mineralizátorů, které se obvykle používají v praxi, a je-li dobře rozemlet, přeměňuje se v α -tridymit prostřednictvím mezifáze (přechodné fáze) metacristobalitu při teplotách nad 1300°C . V současné době se tedy uznává názor, že každá výchozí křemičitá hornina se přeměňuje na tridymit přes neuspořádaný cristobalit.

Jestliže nejsou ve hmotě přítomná taviva, přechází α -křemen při teplotách $1300\text{-}1400^\circ\text{C}$, podle některých údajů i při 1000°C , prostřednictvím metacristobalitu zvolna v α -cristobalit, přestože při těchto teplotách je stabilní α -tridymit. Dalším zahříváním α -cristobalitu na teplotu $1300\text{-}1470^\circ\text{C}$ dochází k přeměně na α -tridymit [87].



Při teplotě, která je vyšší než teplota stability tridymitu, přechází tridymit na cristobalit. Při teplotě 1400°C tato přeměna probíhá pomalu, přičemž v určitém období dochází k růstu krystalů tridymitu. Při 1470°C tato přeměna probíhá rychle za přítomnosti taveniny. V podmínkách dalšího zahřívání, při teplotě vyšší, než 1470°C , se tridymit přeměňuje v cristobalit úplně [86].

Někteří autoři ke stabilitě tridymitu ve svých pracích uvádějí, že tridymit není stabilní fáze systému SiO_2 , a že se tedy čistý křemen přeměňuje v cristobalit. Uvádí, že tridymit je ve

skutečnosti fází náležející do příslušného dvou, nebo vícesložkového systému, kde lze předpokládat vlastní pole stálosti v podobě pevného roztoku [87].

Při zahřívání cristobalitu na teplotu $1713 \text{ °C} \pm 10 \text{ °C}$ vzniká tavenina křemenného skla. V taveninu může být křemen a tridymit přeměněn již při teplotě $1600\text{-}1670 \text{ °C}$, ovšem při rychlém ohřátí.

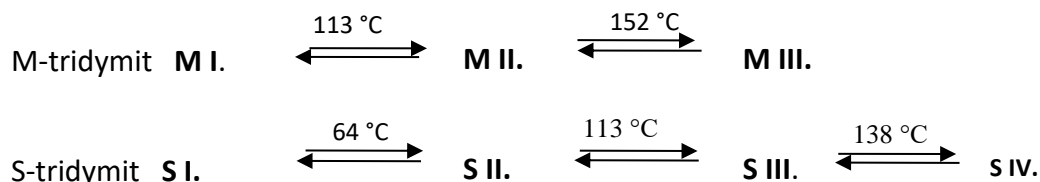
Nízkoteplotní přeměny cristobalitu a tridymitu:

Množství přeměněného cristobalitu lze vyjádřit jako funkci teploty, toto množství není závislé na čase. Také teplota přeměny cristobalitu nezávisí na přítomnosti taveniny při jeho vzniku. Teplota přeměny je u čistého, dobře uspořádaného cristobalitu $\alpha \rightarrow \beta$ $267 \text{ °C} \pm 2 \text{ °C}$ a přeměna $\beta \rightarrow \alpha$ 240 °C . Pro přeměnu $\alpha \rightarrow \beta$ je charakteristická hystereze, kdy při zahřívání probíhá přeměna za vyšší teploty než při ochlazování.

Tridymit má dvě nízkoteplotní přeměny, které probíhají v několika teplotních intervalech v závislosti na složení mineralizátorů, použitých při výrobě. Teplotní přeměny tridymitu:



Při normální teplotě existují dva druhy tridymitu, které byly připraveny za hydrotermálních podmínek [88], liší se ve struktuře a nazývají se S – stabilní a M – metastabilní. Jsou pro ně charakteristické tyto nízkoteplotní přeměny:



S-tridymit je stálý do teploty $1470 \pm 20 \text{ °C}$, při vyšší teplotě se mění v cristobalit.

M-tridymit se mění při teplotě vyšší než $1320 \pm 20 \text{ °C}$ ve směs S-tridymitu a cristobalitu.

Tabulka 6 Vlastnosti teplotních modifikací SiO_2

modifikace	krystaluje	hustota [kg.m^{-3}]
α -křemen	hexagonálně, trapezodricky, tetraedricky, hranolky	2650
β -křemen	hexagonálně, trapezodricky, hemiedricky, hranolky	2600-2630
γ -tridymit	pseudohexagonálně, destičky, rhombicky	2250
β -tridymit	hexagonální destičky	2240
α -tridymit	hexagonálně, trapezodricky, hemedricky	2230
β -cristobalit	rhombicky, pseudoregulárně	2290-2320
α -cristobalit	regulárně, kostrovité krystalky	2230

Rychlosti modifikačních přeměn je třeba přizpůsobit režim výpalu, a to tak, že rychlost výpalu, nebo chlazení bude zpomalena v oblasti teplot přeměny SiO_2 , kde nastávají značné objemové změny.

1.5.2 Surovinové zdroje SiO₂

Základními surovinovými zdroji křemene jsou křemence, křemičité písky, dinasové zlomky, křemenné sklo, buližníky [66].

Tabulka 7 Formy SiO₂ a jejich hlavní zdroje

Oxid křemičitý SiO ₂			
Amorfní		Krystalický	
Přírodní	Uměle vyráběný	Přírodní	Uměle vyráběný
• Křemelina	• Křemičitý úlet	• Křemenec	• Dinasový zlom
• Opál	• Koloidní SiO ₂	• Křemičitý písek	• Cristobalit
	• Pyrogenní SiO ₂		• Tridymit
	• Silikagel		
	• Srážené SiO ₂		
	• Křemenné sklo		

1.5.2.1 Křemence

Křemence jsou pevné křemičité horniny, které obsahují různě velké krystaly SiO₂ zpevněné horotvornými tlaky, nebo spojené křemičtým tmelem. Při hodnocení křemenců posuzujeme jejich chemické složení, mikrostrukturu, žárovzdornost, pórovitost, mechanickou pevnost a rychlost přeměny při výpalu [89]. Křemence obsahují více než 96 % SiO₂, méně než 1,5 % Al₂O₃ a do 1,7 % Fe₂O₃. Dále mohou obsahovat MgO, TiO₂, CaO a alkálie. Pórovitost křemenců se pohybuje od 1% do 12 %. Podle pórovitosti rozdělujeme křemence na velmi hutné (do 1,2 %), hutné (1,2-4 %), pórovité (4-10 %) a velmi pórovité (nad 10 %) [90]. Významným ukazatelem pro posouzení vhodnosti křemenců pro výrobu křemičitých žáromateriálů je rychlost přeměny při výpalu. Stupeň přeměny křemene na cristobalit a tridymit se nejlépe posuzuje podle měrné hmotnosti, která je průměrnou hodnotou měrných hmotností všech zúčastněných modifikací SiO₂. Rychlost přeměny je ovlivněna především:

- velikostí zrn křemene
- obsahem tmelu (částice menší než 0,005 mm)
- obsahem příměsí, mineralizátorů

Podle obsahu tmelu a zrnitosti rozlišujeme dva základní druhy křemenců:

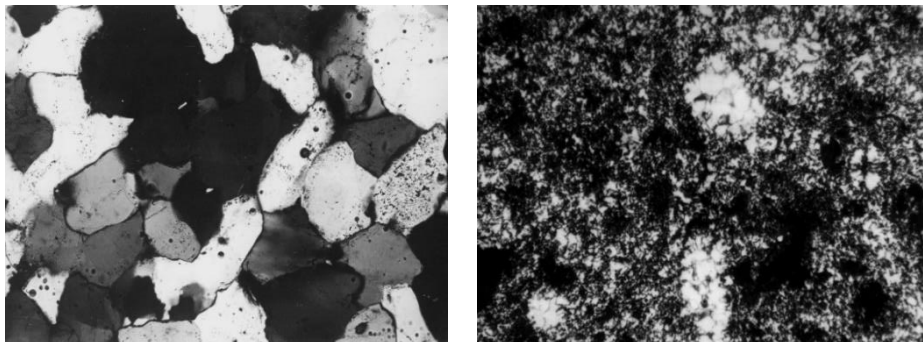
- křemence tmelové
- křemence krystalické

Toto rozdělení má z technologického hlediska velký význam. Charakter této výchozí suroviny zásadně ovlivňuje technologii výroby, a je základním faktorem, ovlivňujícím mikrostrukturu a tedy i vlastnosti výsledného produktu [91].

Tmelové křemence obsahují až 80 % křemičitého tmelu, tmel buď vyplňuje póry mezi jednotlivými zrny, nebo tvoří základní hmotu, ve které jsou jednotlivá zrna křemene. Zrna křemene se vlivem tmelu v žáru snadno a postupně přeměňují a objemový nárůst je plynulý a celkově menší než u křemenců krystalických. Tmelové křemence jsou při výpalu mnohem

méně náchylné k praskání. Dostupná ložiska těchto křemenců jsou však již vyčerpána, a proto se používají křemence krystalické. V České republice již není vhodná lokalita ani pro těžbu jemně krystalických křemenců, a proto se tato základní surovina pro výrobu dinasu dováží ze zahraničí.

Krystalické křemence obsahují zrna přibližně stejné velikosti, a to buď zrna jemně krystalická (asi 0,04 mm), anebo zrna hrubě krystalická (0,15-0,25 mm). Následkem stejné velikosti zrn křemene probíhá jejich přeměna náhle, s větším navolněním mikrostruktury, a tedy s větší objemovou změnou [89].



Obrázek 16 Hrubě a jemně krystalický křemenec

1.5.2.2 Křemenný písek.

Používají se čisté sklářské písky. Vzhledem k velikosti zrn písku nastává při přeměnách SiO_2 značný objemový nárůst, a proto se používá pouze jemných frakcí (pod 0,5 mm) s minimem Al_2O_3 .

1.5.2.3 Dinasový zlom.

Odpadní materiál z výroby dinasu se používá pro zajištění minimálního nárůstu výrobku při výpalu [92]. Přísada zlomků zvyšuje odolnost výrobku vůči praskání při výpalu. S tím však vzrůstá pórovitost a klesá žárovzdornost. Proto se dinasové zlomky přidávají ve větším množství pouze do tvarovek určených pro koksárenské baterie a do velkorozměrných tvarovek.

1.5.2.4 Křemelina (diatomit)

Křemelina ve zpevněné formě je označovaná jako diatomit. Tvořená je schránkami rozsivek různého stupně zpevnění.

1.5.2.5 Křemenné sklo (fused silica)

Křemenné sklo je po chemické stránce 99,5 % SiO_2 , obsahuje 10-20 % krystalických fází, má minimální teplotní roztažnost, řádově menší než ostatní křemičité suroviny [66]. Do surovinové směsi se přidává za účelem zmenšení technologického nárůstu při výpalu.

1.5.2.6 Mikrosilika

Amorfní SiO_2 , získané z plynné fáze při elektrometalurgických procesech [94]. Uvádí se velikost částic do 0,15 μm . Používá se jako přísada do tixotropních hmot. Mikrosilika je amorfní oxid křemičitý, skládající se ze submikronových kulovitých částic, které tvoří primární aglomeráty sestávající z několika kuliček vázaných dohromady materiálými můstky. Toto široké rozdělení částic přináší pozitivní efekt, protože zvyšuje efektivnost zhutnění částic a zlepšuje zpracovatelnost betonu.

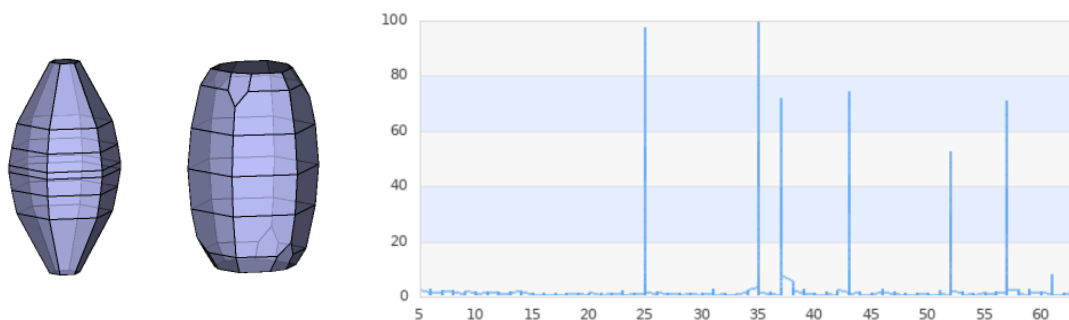
Materiál je vysoce reaktivní v systémech vázaných cementovou, nebo keramickou vazbou. Jeho použití vede ke zlepšení keramické vazby, například tvorbou mullitu, při nižších vypalovacích teplotách. Hlavní funkcí mikrosiliky v žárobetonech je funkce plniva. Správně rozptýlená mikrosilika vyplňuje prostory mezi hrubšími částicemi, čímž snižuje množství potřebné vody a systém zhutňuje. Při výrobě žárovzdorných materiálů je však používání křemičitého úletu, jako mikroplniva u LCC, ULCC žárobetonů omezeno, protože v kombinaci s hlinitanovými cementy se tvoří nízkotavitelné sloučeniny v soustavě $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [93].

1.5.2.7 Koloidní SiO_2 .

Koloidní roztoky je možné připravit hydrolyzou monomeru SiCl_4 , hydrolyzou TEOS (tetraethylorthosilikát) v alkalickém roztoku vody a alkoholu, hydrolyzou vodního skla, anebo dispergováním již hotového produktu SiO_2 (pyrogenní, srážený, silikagel). U přípravy disperzí práškových nano- SiO_2 lze dosáhnout obsahu pevné složky 12 až 50 hm. %, velikost částic 50 až 300 nm. Syntetické amorfní SiO_2 se vyrábí různými metodami. Používán je termický, pyrogenní výrobní proces (pyrogenní SiO_2) a mokrá proces (srážené SiO_2 , silikagel, sol SiO_2) [94]. Stabilní disperze pevných koloidních částic v kapalině se nazývá sol. Stabilní znamená, že pevné částice „významně“ nesedimentují (neusazují se), resp. neutváří aglomeráty.

1.5.3 Al_2O_3

Oxid hlinitý se vyrábí především z bauxitových hornin Bayerovým procesem. 85 % celosvětové produkce Al_2O_3 je spotřebováno na výrobu hliníku. Dalším spotřebitelem je keramický průmysl, výroba žárovzdorných materiálů, abrazivních materiálů, elektroporcelánu apod. Stabilní formou oxidu hlinitého je α Al_2O_3 , ale oxid hlinitý existuje v mnoha dalších formách χ , η , δ , κ , θ , γ , ρ , které vznikají při tepelném zpracování hydroxidů hlinitých, nebo hydrátů oxidu hlinitého. Termodynamicky nejstabilnější formou je α - Al_2O_3 , jeho hustota je 4,0-4,1 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.



Obrázek 17 Morfologie krystalů korundu, XRD záznam čistého α korundu [81]

Oxidy hlinité, hydroxidy hlinité a hydráty oxidu hlinitého jsou sumarizovány v následující tabulce, Tabulka 8.

Tabulka 8 Minerály obsahující hliník

	Minerál	Krystalická soustava
Korund, Al_2O_3	korund (α - Al_2O_3)	trigonální
	korund (γ - Al_2O_3)	kubická
	korund (η - Al_2O_3)	kubická
	korund (χ - Al_2O_3)	hexagonální
	korund (δ - Al_2O_3)	tetragonální
	korund (θ - Al_2O_3)	monoklinická
	korund (κ - Al_2O_3)	ortorhombická
Hydráty oxidu hlinitého:	diaspor (α - $\text{AlO}(\text{OH})$)	ortorhombická
	boehmit (γ - $\text{AlO}(\text{OH})$)	ortorhombická
Hydroxidy hlinité:	gibbsit (γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$)	monoklinická
	bayerit (α - $\text{Al}(\text{OH})_3$)	monoklinická
	doyleit $\text{Al}(\text{OH})_3$	triklinická
	nordstrandit $\text{Al}(\text{OH})_3$	triklinická

Gibbsit, boehmit a diaspor jsou tři hlavní minerály, které se běžně vyskytují v bauxitu [24]. Bayerit je v přírodě velmi vzácný, lze ho však snadno syntetizovat v laboratoři [98]. Jedná se o meziprodukt mezi amorfním $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a monoklinickým gibbsitem. Rozdíl ve struktuře gibbsitu a bayeritu spočívá v tom, že jeden z nich může vzniknout z druhého otočením jedné z jednotek kolem osy c o 60° . Zahříváním gibbsitu vzniká γ - Al_2O_3 , jako mezistupeň se obvykle objevuje boehmit. V soustavě Al_2O_3 - H_2O je gibbsit stabilní formou při nižších teplotách, při vyšších teplotách je stabilní fází diaspor [99]. Boehmit může existovat metastabilně a od teploty 450°C je stabilní fází korund [100].

Gibbsit se zcela rozkládá při 250°C , následován boehmitem a kaolinitem při 500°C . Malé množství gibbsitu se přeměňuje na boehmit, ale většina se, po dehydroxylaci při 250°C , přeměňuje na χ - Al_2O_3 , neuspořádanou přechodnou fází oxidu hlinitého. Dehydroxylace krystalického gibbsitu probíhá podle následujícího pořadí:

- ($<250^\circ\text{C}$) gibbsit (250 - 450°C) boehmit (500 - 800°C) (γ) alumina
- ($<250^\circ\text{C}$) gibbsit (250 - 800°C) (χ) alumina (700 - 800°C) (χ) alumina + (κ) alumina

1.5.4 Surovinové zdroje Al_2O_3

1.5.4.1 Přírodní

Pro výrobu tvarových materiálů jsou používány kaolíny, jílovce a jíly s vysokým obsahem Al_2O_3 . Technické požadavky na jílové suroviny jsou definovány normou ČSN 72 1330. Základní požadavky na pálené žárovzdorné jílové suroviny jsou dány normou ČSN 72 1300 - Pálené žárovzdorné jílové suroviny. Podle této normy a navazujících materiálových listů se žárovzdorné jílové suroviny hodnotí na základě obsahu Al_2O_3 (od 24 % až nad 41 % ve vyžíhaném stavu), žárovzdornosti (od 158 až nad 175), obsahu Fe_2O_3 (pod 1,7 % pro nejkvalitnější, ale i nad 3,5 % pro podřadnější kvality), podle teploty slinutí (pod 1250 až nad 1410 °C), vaznosti a zrnitosti [24]. Přírodní zdroje mají molekulovou hladinu mísení Al_2O_3 a SiO_2 , a proto jsou nejvhodnější pro přípravu mullitů.

Kaolíny (cca 35-40 % Al_2O_3)

Kaolín se skládá převážně z kaolinitu a menšího množství nečistot, jako slíd, jiných fylosilikátů, oxidů železa, titanu a křemene.

Žárovzdorné jíly (cca 40 % Al_2O_3) s vysokým obsahem Al_2O_3 a s nízkým obsahem znečišťujících oxidů jako je železo, titan, vápno, alkálie apod. Zásoby žárovzdorných jíků v ČR činí asi 20 mil. tun [101]. Ložiska se nacházejí v oblasti Březinka, Mladějov, dále na Kladensku, Rakovnicku, Chebsku a Žatecku, v oblasti Vyšehořovic a v Borovanech.

Jílovce (cca 40 % Al_2O_3) jsou diageneticky zpevněné jíly charakteristické břidličnatým vrstvením. Jsou velmi hutné a s vodou je bez mechanické úpravy nelze rozdělat na plastické těsto.

Andalusit (cca 60 % Al_2O_3)

Mezi přírodními hlinitokřemičitými surovinami (andalusit, sillimanit a kyanit) je andalusit nejlepší přírodní zdroj vhodný pro výrobu mullitu. Použitím andalusitu může být dosaženo velmi vysokého stupně čistoty, vysoká hutnost, vynikající odolnost proti změnám teploty, výborné pevnosti, únosnosti v žáru a dosahuje se velmi malých hodnot tečení. Andalusit se přeměňuje na mullit při relativně nízké teplotě s malou mírou expanze (+4,5 %). Na rozdíl od ostatních hlinitokřemičtanů, mullitizace andalusitu nezahrnuje případné dehydratační fáze, následkem čeho nedochází k tvorbě vnitřní pórovitosti. Čím nižší je hodnota nečistot, tím větší množství mullitu je během výpalu dosaženo. Při použití andalusitu v žárobetonu se snižuje spotřeba záměsové vody a zvyšuje se odolnost materiálu vůči korozi [66] [95].

Kyanit (cca 60 % Al_2O_3)

Přirozeně se vyskytující surovina kyanit je k dispozici pouze v jemných frakcích. Je charakteristický vyšším nárůstem při výpalu, čehož je možné využít k eliminaci celkového smrštění při výpalu vysocehlinitých materiálů. Kyanit se tepelně rozkládá při teplotě nad 1400 °C za vzniku mullitu a volného oxidu křemičitého. Sintrováním minerálu v matici bohaté

na oxid hlinitý, dochází k následné reakci oxidu křemičitého za vzniku dalšího mullitu, čímž vzniká hlinito-mullitický kompozit [50][96].

Sillimanit (cca 60 % Al_2O_3)

Největší zdroje sillimanitu se vyskytují v Asii, a proto je sillimanit pro výrobu vysocehlinitých materiálů používán převážně tam. Stejně jako kyanit má vyšší nárůst při výpalu [97].

Bauxit (cca 85 % Al_2O_3)

Bauxit je přirozeně se vyskytující surovina složená převážně z jednoho, nebo více minerálních hydroxidů hliníku, oxidu křemičitého, oxidu železitého, oxidu titanu, a jiných nečistot, v malých, nebo stopových množstvích [24]. Minerální hydroxidy hliníku v bauxitu jsou gibbsit, boehmit a diaspor. Použití bauxitu v žárovzdorné keramice závisí na fyzikálních a chemických vlastnostech konečného produktu. Surový bauxit se obvykle vypaluje při teplotách v rozmezí 1400 až 1800 °C, aby došlo k tvorbě korundu a mullitu. Během tohoto intenzivního zahřívání se veškerá volná vlhkost a chemicky kombinované hydroxylové skupiny z bauxitu vylučují. Křemičité minerály, které jsou přítomny v jílech, podporují přeměny v pevném stavu a jsou přetvářeny v mullit. Tato přeměna je doprovázena uvolňováním oxidu křemičitého, který v kombinaci s dalším množstvím oxidu hlinitého, přítomného v bauxitu, vytváří další množství mullitu.

1.5.4.2 Uměle vyráběné

Mezi uměle vyráběné zdroje oxidu hlinitého patří uměle vyráběná ostřiva a mikroplniva a hlinitanové cementy.

Mullit (65-75 % Al_2O_3) v podobě ostřiva je připravován různými technologiemi, viz kap. 1.3.1.

Tabulární oxid hlinitý je kompletně slinutý a tepelně stabilní materiál. Má dobře vyvinutou krystalovou strukturu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Obsah Al_2O_3 je více než 99 %. Práškový oxid hlinitý z Bayerova procesu se mele v kulovém mlýnu, zatímco kuličky hliníkového prášku jsou vyráběny diskovým granulátorem. Zrna se po vysušení vypalují v šachtové peci. Teplota slinování je 1900~1950 °C. Získá se plně vyvinutá, plně slinutá struktura tabulárního korundu.

Hnědý tavený $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, se připravuje z kalcinovaného bauxitu, který se taví v elektrické obloukové peci při teplotě asi 2200 °C. Během procesu fúze surovina krystalizuje a nečistoty jsou redukovány.

Bílý tavený oxid hlinitý, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se vyrábí tavením čistého oxidu hlinitého v elektrické obloukové peci při teplotách vyšších než 2000 °C.

Aktivovaný oxid hlinitý je porézní materiál. Jeho výroba ve většině případů začíná jako hydroxid hlinitý (gibbsit, boehmit) – materiál získaný řadou chemických reakcí v Bayerově procesu. Hydroxid hlinitý se kalcinuje v rotační peci, při teplotě 500 °C za vzniku $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [93].

Kalcinovaný oxid hlinitý vzniká výpalem boehmitu při 1200–1250 °C. Teplota kalcinace závisí na požadovaném stupni kalcinace, tj. požadovaném obsahu alfa oxidu hlinitého v materiálu. Částice kalcinovaného oxidu hlinitého se jeví jako krystalické aglomeráty, které jsou větší, když je stupeň kalcinace vyšší [74].

Reaktivní oxid hlinitý je jemně mletý kalcinovaný oxid hlinitý, jehož podstatná část (50 až 90%) je tvořena částicemi menšími než 1 µm. Mletí probíhá za sucha v kulovém mlýnu s keramickými mlecími koulemi po dobu delší než 24 hodin. Oxid je reaktivní v tom smyslu, že částice snadno slinují na nejvyšší dosažitelnou hustotu při teplotách až o 100–200 °C nižších, než jaké jsou vyžadovány pro slinutí prášků s nízkou reaktivitou. Také snadno reagují a slinují s jinými složkami v kamenivu a v matrici. Reaktivní oxidy hlinité jsou velmi reaktivní s jílem, při reakci vzniká mullit. Dále reakcí s hlinitanovými cementy vzniká CA_2 [102][103].

Hlinitanový cement

Hlinitanový cement (HC) je hydraulické pojivo, jehož hlavními složkami jsou hlinitany vápenaté (Ca-hlinitany) a zejména kalcium-aluminát (CA) [104]. Je charakteristický vyššími počátečními pevnostmi a také tím, že tvrdnutí probíhá za značného vývoje hydratačního tepla. Nejčastěji se hlinitanový cement vyrábí tavením v plamenné, nebo elektrické obloukové peci, a to při teplotách okolo 1 600 °C. Surovinou pro výrobu hlinitanového cementu je vápenec, případně vápno (pro elektrické pece) a bauxit. Obsah oxidu křemičitého v surovině je nízký, aby se zabránilo vzniku většího množství gehlenitu (C_2AS) a larnitu (β - C_2S) [104][105]. Zbarvení hlinitanového cementu je do značné míry závislé na obsahu železa v použité surovině [106]. S ohledem na způsob výroby není nutné jemné mletí směsi těchto surovin, ale postačuje jejich pouhé rozdrcení. Produkt se na rozdíl od výroby portlandského cementu ochlazuje pomalu tak, aby vzniklo požadované fázové složení. Obsah železa lze snížit redukčním tavením, v jehož průběhu se ze vsázky separuje kovové železo. V případě, že se hlinitanový cement vyrábí slinováním briket, nebo granulí (1250 °C), je již nutné jemné mletí surovin. Produkt vysokoteplotního zpracování (slínek) se pak v kulových mlýnech rozemílá na práškový cement, přičemž požadavky na velikost částic jsou stejné, nebo jsou požadována menší zrna, než tomu je u portlandského cementu. Důvodem je to, že hlinitanové cementy jsou ve styku s vodou reaktivnější [104]. Hlinitanové cementy obsahují 50 až 80 % Al_2O_3 , základní fáze tvoří $CaO \cdot Al_2O_3$ (CA), $CaO \cdot 2Al_2O_3$ (CA_2), $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ ($C_{12}A_7$) a případně Al_2O_3 . Žárovzdornost těchto cementů vzrůstá se zvyšujícím se obsahem Al_2O_3 , přibližně od 1400 °C do 1750 °C [119]. Při pokojové teplotě se hydratací hydraulických fází zpevňují. Teplota použití žárobetonů s hlinitanovým cementem závisí také na jakosti hlinitokřemičitého ostřiva a při použití korundu v kombinaci s cementem obsahujícím 80 % Al_2O_3 dosahuje až 1800 °C [107].

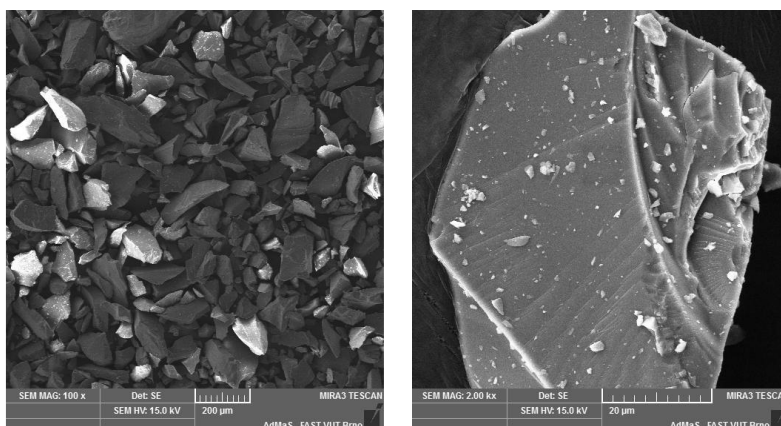
Tabulka 9 Chemické složení hlinitanových cementů

Typ	Hlinitanový cement 40-50	Hlinitanový cement 70	Hlinitanový cement 80
Obsah (%)			
CaO	37- 44	26 – 29	10 - 20
SiO ₂	3 - 8	< 0,5	< 0,5
Al ₂ O ₃	40 -53	70 -72	> 80
Fe ₂ O ₃	1 - 15	< 0,5	< 0,5
MgO	do 1		

Za hydraulicky aktivní považujeme však jen CA, CA₂ a C₁₂A₇. Hydratizované fáze vznikají po přidání vody k cementu a způsobují tuhnutí. Hydratační rychlost kalciumaluminátových fází je odlišná. Téměř nereaktivní je CA₂, reaktivnější je CA a nejvíce reaguje C₁₂A₇. Ve většině cementů je jako hlavní fáze CA s jinými hydraulickými fázemi. Průběh tuhnutí u cementů závisí na fázovém složení. Za vyšších teplot nastává dehydratace hydratizovaných fází [119].

Průběh hydratace je závislý na poměru míšení hlinitanových cementů s mikropřísadami, ztekucovaly a s regulátory tuhnutí. Všechny hlinitanové hydráty se v pojivu rozkládají na kalcium alumináty. Při běžné laboratorní teplotě koexistují hlinitanový gel, hydratované kalcium alumináty a volný oxid hlinitý. Při zvýšení teploty na 200 °C probíhá dehydratace, při 400 °C se začíná tvořit C₁₂A₇ z amorfních dehydrovaných kalcium aluminátů, při 900 °C vzniká podlouhlý CA z reakce oxidu hlinitého a C₂A. Mezi 1000-1200 °C reaguje CA s oxidem hlinitým za produkce hrubého a zrnitého CA₂. Nad teplotou 1300 °C reaguje CA₂ s oxidem hlinitým za produkce šesterečných destiček CA₆. Tato morfologie podporuje vzájemné fyzikální vazby mikrostruktury, které zvyšují teplotní odolnost.

Mullitový odprach je surovina, která by mohla být pro výrobu vysocehlinitých materiálů také použita. Vzniká při mechanickém opracování elektrotavených bloků mullitu pro sklářské aplikace. Tato surovina je produkována Maďarskou firmou MOTIM Electrocorundum a proto je v práci označována jako Motim. Jeho výhodou je čistota a příznivá cena, protože se jedná o druhotnou surovinu. K dispozici je ve frakci 0-1 mm.



Obrázek 18 Morfologie mullitového odprachu Motim

Tabulka 10 Chemické a mineralogické složení Motimu

Motim	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Mullit	Korund	Skelná fáze
Obsah [%]	73,470	22,710	3,300	0,014	0,008	-	0,080	-	82	2	16

1.5.4.3 Speciální suroviny pro výrobu dinasu

Pro výrobu dinasu jsou dalšími surovinami vápno, plastifikátory a mineralizátory.

Vápno, nebo vápenný hydrát, tvoří pojivo, které stmeluje zrna křemence při lisování, a pomáhá tvorbě mikrostruktury za surova. Zvyšuje mechanickou pevnost výrobku po vysušení a má význam zejména z hlediska bezpečné manipulace s výrobkem ještě před výpalem. Při výpalu dále působí jako mineralizátor a napomáhá tvorbě tridymitu. Používá se v množství maximálně do 3 % CaO na hmotnost výrobku.

Vodní sklo

Vodní sklo je v podstatě koloidním roztokem SiO₂ v roztoku křemičitanu alkalického kovu. Podle druhu alkalického kovu rozeznáváme vodní skla sodná, draselná a lithná. Nejvíce je používán křemičitan sodný, pouze cca 4 % jeho roční spotřeby zaujímají křemičitany draselné. Speciální využití nalézají vodní skla lithná, jejichž spotřeba dosahuje cca 0,2 % výroby sodných křemičitanů [108].

Základním hodnotícím parametrem vodních skel je tzv. křemičitý modul, což je molární poměr SiO₂/Na₂O pro sodné sklo, nebo SiO₂/K₂O pro draselné sklo. Tento modul charakterizuje složení vodního skla. Vedle modulu se k charakterizaci vodního skla používá nejčastěji jeho hustota, která poskytuje informaci o koncentraci roztoku i o složení výchozího skla, dále viskozita a rovněž hodnota pH.

Jako **plastifikátor** působí sulfitový louh (černohnědá tekutina, odpad vznikající při výrobě sulfitové celulózy), částečně zvyšuje pevnost výlisku po odlisování a po vysušení, při výpalu vyhoří.

Mineralizátorem je samotné CaO, často se však používají oxidy železa, nebo manganu, které jsou účinnější a více urychlují přeměnu křemene na tridymit. Účinek mineralizátoru se vysvětluje snížením teploty tvorby taveniny při výpalu dinasu. Mineralizátory reagují s nepřeměněným křemenem při teplotách 1200-1470 °C a vytvářejí přesycený roztok, ze kterého krystalizuje tridymit. Roztok se stává nenasyceným a v tavenině se opět přeměňuje křemen, roztok se nasytí a cyklus se opakuje. Množství vznikajícího tridymitu závisí na velikosti částic křemene, na množství mineralizátorů, na teplotě a na průběhu výpalu. Mineralizátory snižují žárovzdornost dinasu a proto je jejich množství v surovině omezováno. Dávkuje se v množství 0,5 až 3,0 % podle druhu vyráběného dinasu. Množství přidávaných mineralizátorů je závislé na použité surovině. Při zpracování krystalických křemenců se používá železitých

minerálů, při zpracování tmelových křemenců, nebo křemenců jemně krystalických se používá pouze vápno.

Mineralizátory dělíme na:

- přírodní - jsou mineralizátory obsažené přímo v křemencích. Jsou to oxidy železa, křemičitany železnaté, křemičitany vápenaté a živce
- umělé – používají se železité odprašky, okuje (Fe_3O_4), pyroluzit (MnO_2), ocelářská struska, nebo CaO .

1.5.4.4 Speciální suroviny pro výrobu vysocehlinitých materiálů

S ohledem na ekonomické i praktické hledisko je využití korekčních surovin při výrobě nezbytné. Jako nejvýhodnější se jeví využití odpadního materiálu, např. mullitu od společnosti MOTIM Electrocorundum Ltd., Maďarsko. Dalšími korekčními surovinami může být kyanit (Virginia kyanite), Sillimanit (Kysil 58), andalusit (Kerphalit KA), kalcinované Al_2O_3 (ALO EX30), reaktivní Al_2O_3 (NO652, NO325). Z pomocných surovin lze uvažovat o surovinách s obsahem MgO a amorfního SiO_2 , ale i o jílech B1 a IBV.

1.5.4.5 Speciální suroviny pro výrobu žárobetonů

Regulátory tuhnutí. Z důvodu zpracování a uložení je podmínkou, aby si ovlhčené žárobetonové směsi zachovaly v době zpracování konstantní konzistenci a následně v poměrně krátkém čase zatuhly. Tak získají potřebné manipulační pevnosti potřebné na odbednění monolitů, nebo odformování prefabrikátů. Takové chování závisí na teplotě při zpracování, ale lze jej ovlivnit regulátory tuhnutí, které se dělí na urychlovače nebo zpomalovače tuhnutí.

Jako **zpomalovače tuhnutí** se používají různé přísady, jejichž úlohou je určitým způsobem zpomalit rozpouštění iontů Ca^{2+} v roztoku a tím zpomalit hydrataci cementu a ovlivnit tím související změny v konzistenci směsi [70].

Používané zpomalovače tuhnutí:

- Anhydrit
- Borax
- Celulóza
- Cukr
- Fosforečnany
- Glukonáty
- Chlorid horečnatý
- Hydroxid horečnatý
- Kyselina boritá
- Kyselina octová
- Kyselina vinná a její soli
- Kyselina citronová
- Lignosulfonáty
- Sádrovec
- Škrob
- Ztekucovadla

V případě potřeby urychlení tuhnutí se používají **urychlovače tuhnutí**. Nejznámějšími urychlovači jsou lithné soli. Jejich účinek spočívá v podstatě v tom, že lithium tvoří nerozpustný

hlinitan, čímž se zvyšuje poměr $\text{Ca}^{2+}/\text{Al}(\text{OH})_4$. To následně vede ke zrychlení vzniku nových hydrátů [69].

Používané urychlovače tuhnutí:

- Hemihydrát
- Hydroxid draselný
- Hydroxid sodný
- Hydroxid vápenatý
- Křemičitan draselný
- Křemičitan sodný
- Lithné soli
- Sádrovec
- Portlandský cement
- Anhydrit
- Uhličitan draselný

Dávkování regulátorů tuhnutí i ostatních přísad do moderních žárobetonových směsí musí být velmi přesné.

Plastifikátory

Účinná dispergační činidla umožňují zpracování ovlhčené směsi na žáromonolit při extrémně nízké vlhkosti, to znamená při použití hutného kameniva obsah vody pod 5 %. Používají se polyakryláty, ale dříve to byly alkalické polysulfáty [107] [111].

METODIKA

Během experimentálních prací byly zjišťovány tyto charakteristiky materiálu:

- | | |
|-----------------------------------|----------------------------------|
| - nasákavost | dle: ČSN 72 5010 |
| - objemová hmotnost | dle: ČSN EN 993-1 (72 6020) |
| - zdánlivá pórovitost | dle: ČSN EN 993-1 (72 6020) |
| - zdánlivá hustota | dle: ČSN 72 5010 |
| - technologický nárůst po výpalu | dle: ČSN EN 993-10 (72 6020) |
| - pevnost v tlaku za studena | dle: ČSN EN 993-5 (72 6020) |
| - objemová hmotnost po odlisování | dle: ČSN EN 993-1 (72 6020) |
| - tečení v tlaku | dle: ČSN EN 993-9 (72 6020) |
| - únosnost v žáru | dle: ČSN EN ISO 1893 (72 6036) |
| - odolnost proti abrazi | dle: ČSN EN ISO 16282 (72 65041) |
| - odolnost proti korozi | dle: ČSN P CEN/TS 15418 (726022) |

Dále byla použita diferenční termická analýza, rentgenová difrakční analýza (XRD), vysokotlaká rtuťová porozimetrie a rastrovací elektronová mikroskopie (REM).

Diferenční termická analýza

Dynamická, tepelně analytická metoda, která je založena na měření rozdílů teplot mezi zkoušeným materiálem a inertním standardem současně zahřívány v peci (u tohoto přístroje je standard virtuální). Tepelné zbarvení reakcí, ke kterým ve vzorku při zahřívání dochází, se projeví maximy a minimy v exotermní a endotermní oblasti. Současně je sledována změna hmotnosti doprovázející jednotlivé reakce. Výstupem analýzy je pak stanovení jednotlivých složek v hodnoceném materiálu a stanovení ztráty žíháním. Zařízení umožňuje analyzovat chování vzorků až při teplotě 1600 °C. Přístroj je vybaven zařízením umožňujícím provádět měření ve zvolené atmosféře (oxidační, redukční, příp. inertní).

Pro analýzu byl využit přístroj Mettler Toledo TGA/DSC 1.

Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Rentgenová difrakční analýza XRD umožňuje na základě difrakce rentgenových paprsků na rovinách krystalové mřížky materiálu stanovit, jaký minerál je ve zkoumané látce obsažen. Při XRD analýze se používá charakteristického rentgenového záření, které obsahuje několik spektrálních linií s přesně měřitelnými vlnovými délkami. Ostrá maxima intenzity (píky) indikují splnění Braggovy podmínky a existence krystalu určitého minerálu.

Vzorky byly pomlety v isopropanolu na laboratorním mlýnku McCrone Micronising Mill. Měření probíhalo za přídavku vnitřního standardu (CaF_2 v množství 10 % hmotnostně).

Práškové XRD analýzy byly provedeny na přístroji Panalytical Empyrean. Snímání probíhalo pro úhlovou oblast $5 - 80^\circ (2\theta)$, celková doba jednoho skenu byla 56 minut. Vyhodnocení XRD analýz bylo provedeno pomocí databází PDF 2, ICSD 2012 a Bruker Structure Database. Kvantitativní vyhodnocení bylo provedeno Rietveldovou metodou.

Přípravu vzorků, měření a vyhodnocení výsledků provedl Mgr. Dalibor Všianský, Ph.D. z Ústavu geologických věd Masarykovi univerzity v rámci řešení projektů TAČR.

Vysokotlaká rtuťová porozimetrie

Metoda je založena na nesmáčivosti rtuti, která jejím vlivem vniká do otevřených pórů pevné látky pouze účinkem zvýšeného tlaku.

Byla stanovována hodnota měrného objemu pórů (MOP) a distribuce jednotlivých pórů ve vzorcích. Měření bylo provedeno na vysokotlakém rtuťovém porozimetru PASCAL 140/240.

Vzorky byly po dokonalém vysušení rozpojeny na velikost zrn 2-3 mm, množství navážky se pohybovalo kolem 1 g, podle předpokládané pórovitosti vzorků (větší navážka je nutná u méně pórovitého materiálu z důvodu větší přesnosti vyhodnocení porozimetrického záznamu).

Zkouška byla provedena na vysokotlakém rtuťovém porozimetru firmy Thermo Finnigan typ Pascal 140, 240. Měřeny byly póry velikosti $0,01 \mu\text{m}$ až $100 \mu\text{m}$.

Rastrovací elektronová mikroskopie (REM)

Zkouška byla prováděna za účelem posouzení vnitřní struktury materiálu a analýzy stupně přeměny materiálu. Postup při použití rastrovací elektronové mikroskopie byl následující:

Příprava vzorků

Vzorky byly odebrány z mateřského materiálu tak, aby byl získán pokud možno čistý lomový povrch. Vhodné objekty (velikost zrna asi 5 mm) byly přilepeny elektricky vodivým lepidlem k duralovým podložkám a po dokonalém vysušení lepidla byly vzorky pokoveny vrstvou čistého zlata o tloušťce asi $40 \mu\text{m}$. Skenování proběhlo na rastrovacím elektronovém mikroskopu TESCAN MIRA3 XMU. Přístroj pracuje jak ve vysokovakuovém, tak i nízkovakuovém módu s možností nastavení tlaku v komoře. Nízkovakuový mód umožňuje pozorování nevodivých preparátů v přirozeném (nepokoveném) stavu. Proud elektronů je tvořen Schottkyho autoemisní katodou.

Únosnost v žáru

Únosnost v žáru definuje chování žárovzdorného materiálu závislé na kombinovaném účinku tlaku, stoupající teploty a času. Stanovena tak byla teplota, při které se do definovaného

stupně deformuje nebo bylo náhle rozrušeno zkušební těleso při konstantním zatížení a teplotě stoupající podle programu daného normou.

Podle normy ČSN EN ISO 1893 (72 6036) byla zkouška prováděna na tělese tvaru válečku o průměru 50 mm a výšce 50 mm. Ve vertikální ose tělíska byl vyvrtán průběžný otvor o průměru 12–13 mm. Základny musí být rovnoběžné, kolmé k ose tělíska, hladké a rovné.

Teplotní režim v peci byl nastaven na lineární nárůst 5 °C za minutu. Tlačná tyč byla zatížena tak, aby vyvolávala tlak na zkušební těleso 0,2 MPa. Během celé zkoušky jsou zaznamenávány teploty ve středu zkušebního tělesa a odečty zařízení na měření délky v intervalu ne větším, než je 5 minut. Jakmile bylo zkušební těleso deformováno, započalo zaznamenávání teploty a délkové měření v intervalech 15 sekund. Teplota v peci byla zvyšována stálou rychlostí až do dosažení nejvyšší požadované teploty nebo až deformace zkušebního tělesa přesáhla 0,5 % jeho počáteční výšky.

Stanovení únosnosti v žáru bylo provedeno externím dodavatelem, kterým byl Technický a zkušební ústav stavební Praha.

Tečení v žáru

Tečení v tlaku je stanovováno podle normy ČSN EN 993-9 (72 6020). Provádí se obdobným způsobem jako stanovení únosnosti v žáru, ale měření probíhá dlouhodobě a za konstantní teploty (izotermicky). Na rozdíl od únosnosti v žáru, kdy se stanovuje teplota při které došlo k předepsané deformaci, se při stanovení tečení určuje rychlost jakou se zkušební vzorek deformuje za předepsané teploty a definovaného zatížení. Zkouška se obvykle provádí dlouhodobě (délka zkoušky 25 až 100 hodin) a výsledkem je rychlost tečení uvedená obvykle v % za hodinu, jakou se materiál deformuje.

Stanovení tečení v žáru bylo provedeno externím dodavatelem, kterým byl Technický a zkušební ústav stavební Praha.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část habilitační práce popisuje vývoj který byl proveden ve spolupráci s vývojovým pracovištěm společnosti P-D Refractories CZ a.s. v rámci projektů Technologické agentury ČR, v rámci diplomových prací a v rámci smluvního výzkumu. Provedený experimentální vývoj byl zaměřený na tři vybrané oblasti výroby žáromateriálů:

- 1) Zvyšování užitných vlastností dinasů, Kapitola 2.
- 2) Vývoj vysoce hlinitého ostřiva na bázi doposud nevyužívané suroviny – podsítných frakcí jílovce W-super a jílu BVP, Kapitola 3.
- 3) Zvýšení užitných vlastností žárobetonů, Kapitola 4.

2 ZVYŠOVÁNÍ UŽITNÝCH VLASTNOSTÍ DINASU

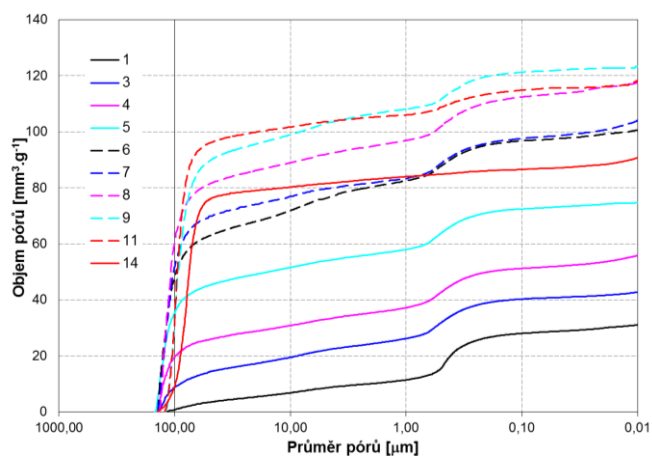
V kapitole 2 je popsán experimentální vývoj, kterého jsem se v rámci projektu TAČR [109] účastnila. Cílem tohoto projektu, řešeného v kooperaci s vývojovým pracovištěm největšího tuzemského výrobce dinasů, firmy PD Refractories CZ a.s. a Masarykovy university v Brně, bylo vyvinout a ověřit nové jakosti hutného dinasů. Optimalizovat surovinové složení pracovní hmoty dinasů a výrobní technologii tak, aby se nabízený sortiment tohoto výrobce mohl rozšířit o materiál se specificky vylepšenými technologickými parametry. Vylepšení užitných charakteristik povede k prodloužení životnosti materiálu v konstrukcích pecí, což omezí nutnost jejich oprav a výrobu materiálů nových. Nově vyvinuté, kvalitnější materiály bude možné s výhodou použít také v agregátech vytápěných jinými než fosilními palivy. Nové zdroje tepelné energie jsou v současné době již testovány na mnoha pracovištích a je třeba s nimi výhledově počítat.

2.1 Studium mikrostruktury dinasové tvarovky vystavené provozní zátěži po dobu 5 let

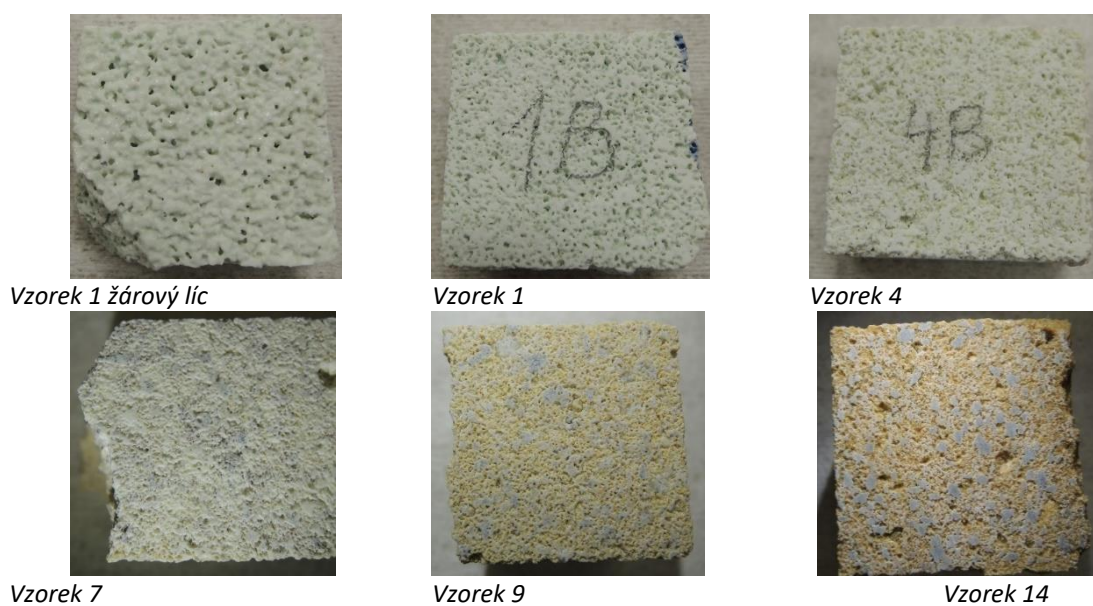
Pro doplnění a ověření teoretických informací o mikrostruktuře dinasů [136], včetně jejich souvislostí s vlivem času, po který byla konstrukce vystavena pracovní zátěži po zabudování, byla posuzována tvarovka hutného sklářského dinasů, která byla zabudována v pozici klenáku sklářské pece (Nové Sedlo) po dobu 5let. V průběhu generální opravy byla odebrána tvarovka, která byla rozřezána na 14 zkušebních tělísek, viz Obrázek 19. Vzorky jsou číslovány vzestupně tak, jak narůstá vzdálenost od žárového líce tvarovky. Na zkušebních vzorcích byla sledována distribuce velikosti pórů a charakteristiky hutnosti. Vzorky se lišily na první pohled, jak barvou, tak strukturou pórů. Barva přecházela od bílo-modré přes bílou a béžovou do okrové. Až po vzorek č.7 není možné v dinasů makroskopicky pozorovat rozhraní mezi zrny kameniva a matrixem. Zrna jsou znatelná až u vzorku č.8, ale ohraničení je nevýrazné. Postupně jsou zrna více viditelná.



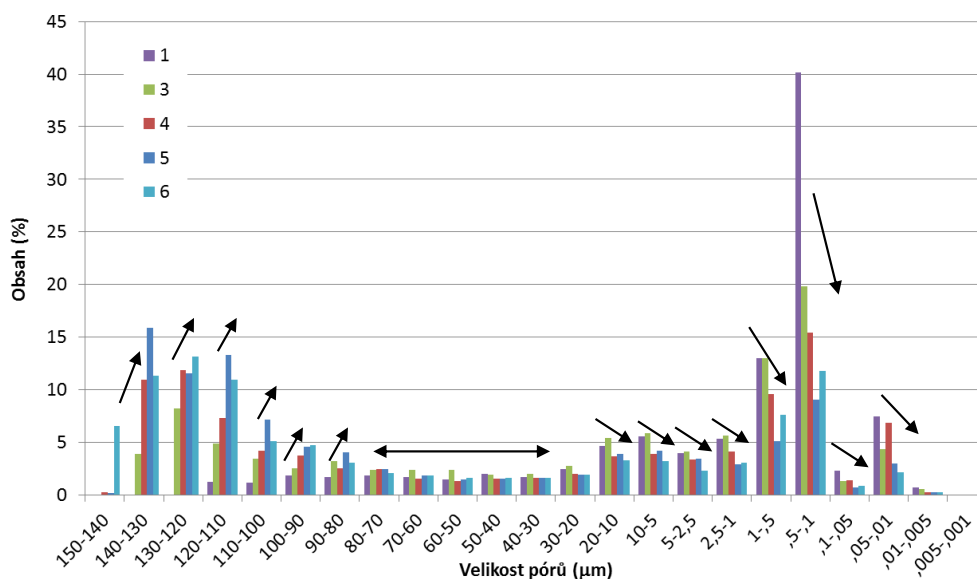
Obrázek 19 Pozice tvarovky v klenbě pece, pozice vzorků na tvarovce. Vzorek 1 je žárový líc tvarovky.



Obrázek 20 Distribuce velikosti pórů v použité tvarovce, 1 – žárový líc tvarovky

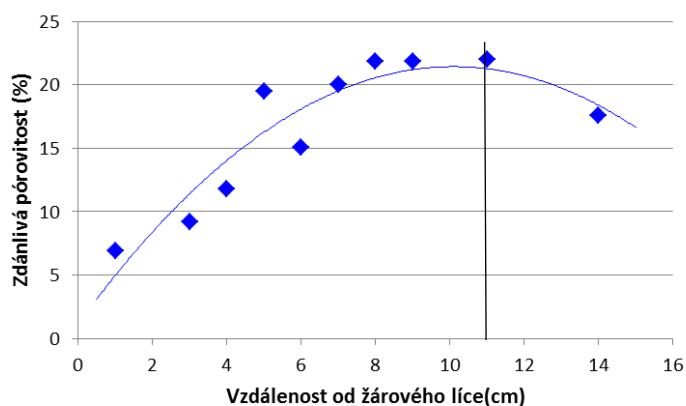


Obrázek 21 Posuzované vzorky použitého sklářského dinasu.



Obrázek 22 Vliv vzdálenosti od žárového líce na distribuci velikosti pórů.

Při provozu pece je žárový líc tvarovky vystaven teplotám okolo 1350 °C. Tato teplota působí na tvarovku nepřetržitě, společně s oxidy, které jsou přítomny v pecní atmosféře. Mezi těmito oxidy jsou také Fe_2O_3 , TiO_2 a další, které při pronikání do struktury dinasu fungují jako taviva. Přítomnost taviv a působení vysokých teplot způsobuje pokles obsahu pórů velikosti 20 μm a menších, naopak dochází ke zvyšování obsahu pórů velikosti 80 μm a větších, viz Obrázek 22. Teplotní zatížení nemá vliv na obsah pórů velikosti 20-80 μm . Těchto pórů je v materiálu okolo 15 %. Zdánlivá pórovitost ve vzorku roste až ke vzorku č.11 a pak klesá. Je možné říci, že ve vzdálenosti 11 cm od žárového líce se již ztrácí vliv korozního prostředí na pórovitost dinasu.



Obrázek 23 Vliv vzdálenosti od žárového líce na zdánlivou pórovitost materiálu

2.2 Hutný dinas standardně vyráběný

Doposud nejhutnější, standardně vyráběnou a dodávanou jakostí hutného dinasu je koksárenský dinas DKS. Tento dinas má objemovou hmotnost 1850 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, zdánlivou

pórovitost 19,7 %, pevnost v tlaku 55 MPa a obsah zbytkového křemene nižší, než 1 %. Standardně jsou vyráběny také sklářské dinasů s objemovou hmotností 1820-1830 kg.m⁻³, které mají zdánlivou pórovitost 21,2 % a pevností v tlaku 37-41 MPa. Ve světě je produkováno dinasů obdobných nebo horších parametrů, viz Tabulka 11.

Tabulka 11 Sklářský dinas-dodavatelé a základní parametry [1]

Materiál	Chemické složení				Hustota/ OH g.cm ⁻³	ZP %	PTL MPa	RUL °C
	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %				
Dr.C. Otto								
GEH	96	0,7	0,3	2,5	1,82	21,5	35	1690
GES	96	0,4	0,3	2,3	1,84	21	40	1690
Krasnoarmenský závod								
DS	94		1,7	3		22	20	1640
DSO	95		0,6	2,5		22	25	1650
DSU	96		0,5	2,5		21	30	1650
DSK	96	0,4	0,4	2,5		20	40	1650
RHI								
Fondal SCW	98							
Stella GGS	96,5			2,5				
Stella GNL	98,5							
Belref								
Hepsil VMA	96				1,81	21	30	1660
Hepsil SV	96				1,82	21	32	1665
Hepsil VOF2	97				1,88	19	55	1670
Hepsil VRC	94				1,75	21	20	1630
Harbison Walker								
Visil	99	0,6	0,1	0,1	1,91	14,5	33	
Luoyang Maile Rfc.								
BG	96	0,7	0,3	2,5	1,83	21	40	1670
BG-96A	96	0,3	0,4	2,5	1,83	21	40	1670
North Rfc.								
NR - 95A	95		1,2		2,35	21	35	1660
LNR 96A	96		1		2,34	22	35	1680
LNR 96B	96		0,7		2,34	22	35	1680
XNR 96	96		1		2,34	22	35	1680
ZNR 96	96		1		2,34	23	30	1680
TRL Krosaki								
TRL SDG LF	96	0,3	0,5		1,75	22		1680
TRL SOG	95	1,2	1	3	1,76	25		1670
Krosaki Harima								
G2	94,5					21-24	35	1600
NT	95					18-22	30	1640
NTS	96					17-21	30	1650
NTSS	97					17-21	30	1660
Dinur								
DCV-1	95		1,2	2	2,36	22	25	1650
DCV-2	94		1,7	2,6	2,37	22	23	1640
DCO	95		2,5	0,6	2,36	21	25	1650
DC	94		3	1,7	2,38	22	20	1640

Legenda: PTL-pevnost v tlaku za studena, RUL-únosnost v žáru, OH-objemová hmotnost
Cílem experimentálního vývoje bylo navrhnout pracovní hmotu a technologii výroby hutného dinasů s vyšší objemovou hmotností, nižší zdánlivou pórovitostí a tím pádem s vysokou odolností vůči korozi za vysokých teplot.

Suroviny používané pro výrobu dinasů jsou známé, viz Kapitola 1.5. Při optimalizaci složení pracovní hmoty je však potřeba znát přesné charakteristiky různých druhů křemenců, písků,

mikrosiliky, vápna, plastifikátorů i mineralizátorů. Optimalizace složení pracovní hmoty by měla vést k návrhu pracovní hmoty, která bude mít velmi vysokou hutnost, tedy vysokou objemovou hmotnost již po odlisování.

2.3 Vliv granulometrie použitých surovin

Suroviny jsou dodávány drcené, mleté a tříděné do požadovaných frakcí. Základní surovinou pro přípravu pracovní hmoty byl křemenec frakce 0-0,09 mm, 0-1 mm, 1-2 mm a 2-3 mm. Dále křemenný písek frakce 0-0,09 mm, 0-0,5 mm a 0-1 mm. Dále vápenné suroviny, železité suroviny a křemičitý úlet. Surovinová směs se připravovala v laboratorních podmínkách navažováním jednotlivých surovin a dávkováním do laboratorní míchačky, kde se směs po danou dobu míchala v suchém stavu a následně byly přidávány tekuté komponenty. Zavlhčená směs se dále stanovený čas míchala, po míchání byl odebrán vzorek směsi na stanovení granulometrického složení hmoty a dále byla odlisována zkušební tělesa. Zkušební tělesa byla měřena a vážena v surovém stavu, po vysušení a po výpalu. Byl posuzován makroskopický vzhled. Na základě měření a vážení byly stanoveny vybrané parametry (objemová hmotnost, objemové změny), tyto dávaly první porovnání dosažených vlastností zkoumaného materiálu. U vybraných těles byly testovány základní fyzikálně-mechanické vlastnosti materiálu pomocí normovaných analýz. Dle Andreassenova vztahu bylo teoreticky vypočteno granulometrické složení směsí pro různý koeficient zrnitosti α , respektive navážky jednotlivých surovin a jejich frakcí. Pro porovnání byla též připravena směs, která byla používána v běžné výrobě ($\alpha = 0,4$). Ze zavlhčených směsí byly vylisovány jednostranným lisovacím tlakem 50 MPa zkušební tělesa čtvercového průřezu. Vysušené vzorky byly vypáleny v provozní tunelové peci při maximální teplotě 1415 °C. Celková doba výpalu činila cca 322 hodin.

Tabulka 12 Vliv granulometrie pracovní hmoty na fyzikálně mechanické charakteristiky dínasu

Receptura	$\alpha=0,30$	$\alpha=0,35$	$\alpha=0,40$	$\alpha=0,45$	PD $\alpha=0,40$
OH po odlisování [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	2234	2218	2234	2253	2192
OH po vysušení [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	2121	2104	2118	2144	2078
OH po výpalu [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	1883	1855	1878	1896	1854
Nárůst [%]	4,36	4,32	4,38	4,32	4,21
ZP [%]	17,7	19,1	18,0	17,6	19,1
PTL [MPa]	69,2	57,3	55,7	64,7	58,6

Legenda: OH-objemová hmotnost, Nárůst-technologický nárůst výšky zkušební vzorku po výpalu, ZP-zdánlivá pórovitost, PTL-pevnost v tlaku za studena, PD $\alpha=0,40$ -označení receptury pro výrobu dínasu

Velmi nadějných výsledků bylo dosaženo u receptur s koeficientem zrnitosti $\alpha = 0,3$ a $0,45$. Po makroskopickém zkoumání vzhledu jednotlivých zkušebních vzorků bylo třeba konstatovat, že zkušební vzorky s koeficientem zrnitosti $\alpha = 0,3$ vykazují drobné vlasové trhliny. Toto je zřejmě způsobeno jemnou strukturou vzorku, protože u hrubší struktury napětí vzniklé při objemových změnách materiálu z části vymizí na pórech mezi hrubými zrny. Pro další testování

vlivu křemičitých úletů na míru zhutnění a další parametry dinasu byla proto vybrána receptura s koeficientem zrnitosti $\alpha = 0,45$.

2.4 Vliv mikrosiliky

K základní směsi křemenců a písků byly přidány různé typy křemičitých úletů od norského producenta Elkem Materials (v dávce 5 %_{hm}). Byl sledován vliv přidavku dostupných typů mikrosiliky na hutnost vypáleného střepu, respektive zdánlivou pórovitost, objemovou hmotnost a pevnost v tlaku za studena.

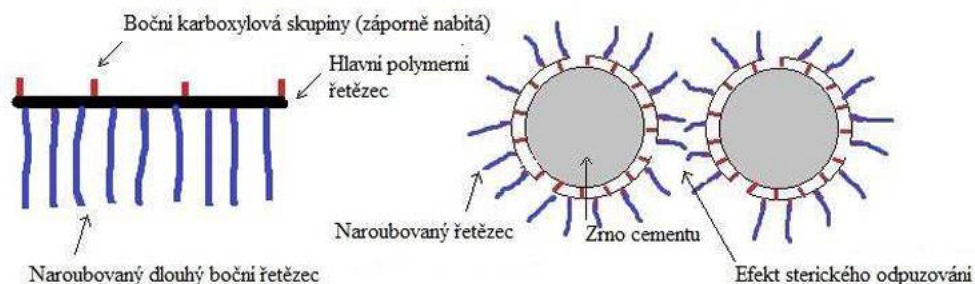
Tabulka 13 Vliv druhu křemičitých úletů (MS 9401U, MS971D, MS 983) na parametry dinasu

Mikrosilika	MS940	MS971	MS983
OH po odlisování [kg.m ⁻³]	2239	2232	2264
OH po vysušení [kg.m ⁻³]	2140	2133	2157
OH po výpalu [kg.m ⁻³]	1866	1857	1884
Nárůst [%]	4.5	4.6	4.5
ZP [%]	18,8	19,3	17,9
PTL [MPa]	54.8	49.5	55.6

Vysušené vzorky byly vypáleny v provozní tunelové peci při maximální teplotě 1415 °C. Celková doba výpalu činila cca 322 hodin. Nejlepších výsledků bylo dosaženo s použitím mikrosiliky s označením MS 983, což je mikrosilika, která je synteticky vyráběna. Ostatní typy jsou získány čištěním kouřových plynů při výrobě ferosilicia v elektrické obloukové peci. S mikrosilikou MS 983 bylo dosaženo nejnižší zdánlivé pórovitosti, přičemž stanovené chemické složení všech tří receptur nevykazuje výrazné rozdíly. U vzorků nebyly zjištěny trhliny, rozdíly v technologickém nárůstu jsou zřejmě způsobeny chybou měření. Vzhledem k dostupnosti mikrosilik a na základě dosažených výsledků další vývoj pokračoval s mikrosilikou MS 983.

2.5 Vliv plastifikační přísady

Princip působení superplastifikátorů na bázi modifikovaného polykarboxyletheru spočívá v tom, že jejich hlavní řetězec, vázaný na zrna, nese záporný náboj a postranní řetězec je orientovaný do prostoru. Postranní řetězce jsou pohyblivé a rotují, takže vyplňují určitý prostor, a zrna se k sobě nemohou přiblížit [111]. Výhodou polykarboxylátových superplastifikátorů je, že lze regulovat jejich vlastnosti pomocí délky hlavního řetězce a délky a hustoty bočních řetězců. Obecně platí, že většího ztekucení dosáhneme delším hydrofilním bočním řetězcem, naroubovaným na hlavním řetězci.



Obrázek 24 Znárodnění superplastifikátoru na bázi polykarboxylátu a jeho účinek na disperzi cementových zrn [111]

Tabulka 14 Vliv struktury polykarboxylátového superplastifikátoru na vlastnosti cementového tmele [110]

	délka hlavního řetězce	délka bočního řetězce	počet bočních řetězců
krátká doba zpracovatelnosti a menší ztekucení	dlouhý	krátký	velký
vysoké ztekucení	krátký	dlouhý	malý
dlouhá doba zpracovatelnosti	kratší	dlouhý	velký

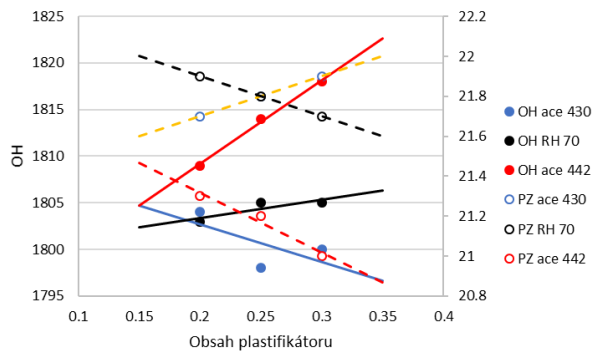
Vybrány byly plastifikační přísady na bázi modifikovaného polykarboxyletheru od společnosti BASF s různě dlouhými bočními řetězci, s obchodním označením RH 701, ACE 430 a ACE 442, ve formě vodného roztoku, s hustotou pohybující se v rozmezí 1000–1100 kg.m⁻³. Bylo testováno různé množství těchto přísad a jejich vliv na dosažený stupeň zhutnění surového výlisku, rychlost sušení výlisku a v neposlední řadě i vliv plastifikátoru na konečné fyzikálně-mechanické vlastnosti materiálu po výpalu. Stupeň zhutnění byl zjišťován měřením a vážením výlisku, rychlost sušení byla zjišťována několikanásobným odběrem kamenů v průběhu sušení z komorové sušárny. Výpal byl proveden v tunelové peci.

Tabulka 15 Vliv plastifikační přísady na dosažený stupeň zhutnění a na konečné fyzikálně-mechanické vlastnosti vypáleného střepe.

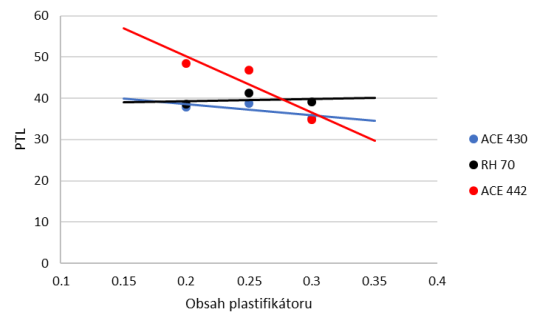
Plastifikační přísada	ACE 430			RH 701			ACE 442		
	0,2	0,25	0,3	0,2	0,25	0,3	0,2	0,25	0,3
Dávka [%]	0,2	0,25	0,3	0,2	0,25	0,3	0,2	0,25	0,3
OH po odlisování [kg.m ⁻³]	2195	2195	2182	2182	2180	2187	2171	2163	2181
OH po výpalu [kg.m ⁻³]	1804	1797	1800	1803	1805	1805	1809	1814	1818
ZP [%]	21,7	22	21,9	21,9	21,8	21,7	21,3	21,2	21
PTL [MPa]	37,9	38,8	35,2	38,6	40,2	39,1	48,4	46,8	39,8
β-křemen [%]	0,3			0,4			0,1		
Cristobalit [%]	36			38			38		
Tridymit [%]	44			42			42		

Z výše uvedených fyzikálně-mechanických vlastností páleného střepe, konkrétně zdánlivé pórovitosti, objemové hmotnosti a pevnosti v tlaku, je zřejmý značný rozdíl v působení jednotlivých druhů plastifikačních přísad. Nejlepších výsledků bylo dosaženo s plastifikátorem označeným ACE 442, který měl oproti ostatním krátký hlavní řetězec a malé množství dlouhých

bočních řetězců. Při jeho použití bylo dosaženo maximální pevnosti a nejnižší zdánlivé pórovitosti. Dále byla prokázána závislost dosažených parametrů na dávkovaném množství přísady. Nelze tvrdit, že se zvyšujícím se množstvím plastifikační přísady bude trend vývoje jednotlivých charakteristik neměnný a pravděpodobná je změna trendu při jeho mezní dávce.



Obrázek 25 Vliv obsahu plastifikátoru na objemovou hmotnost a zdánlivou pórovitost materiálu

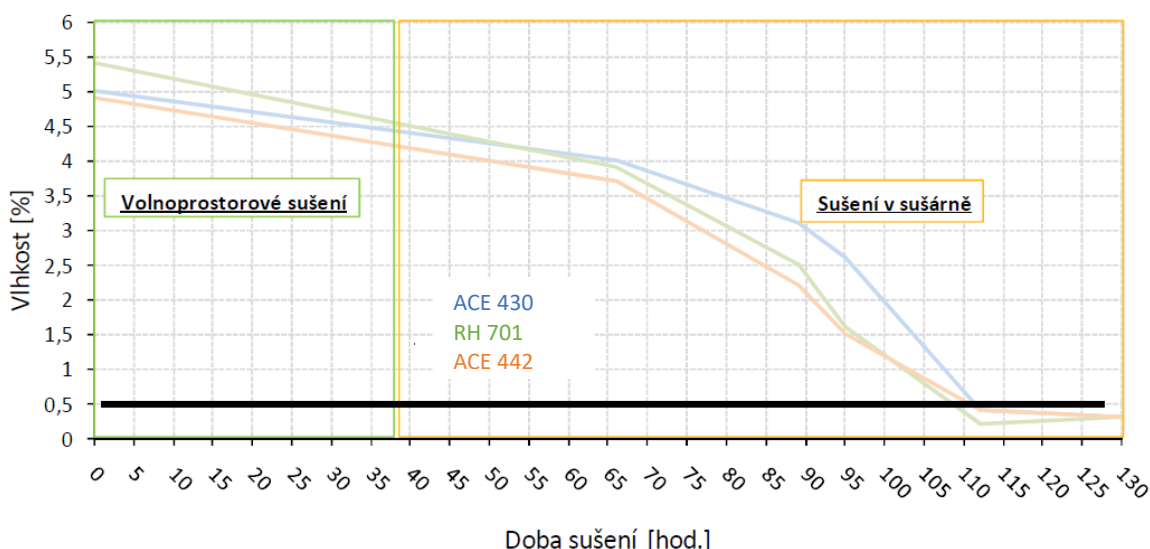


Obrázek 26 Vliv obsahu plastifikátoru na pevnost v tlaku

Trend úbytku vlhkosti materiálu se lišil v závislosti na použitém druhu plastifikátoru minimálně a konečné hodnoty zbytkové vlhkosti po sušení se nelišily. Ani rozdíl v dávce plastifikátoru neměl na potřebnou dobu sušení žádný vliv, viz Obrázek 27.

Na základě uvedených skutečností je možné doporučit použití plastifikátorů s krátkými hlavními řetězci a s malým počtem dlouhých bočních řetězců. Optimální množství plastifikační přísady, z hlediska výsledných charakteristik materiálu, by se mělo pohybovat v rozmezí 0,2 až 0,3 %, ale je nutné vzít do úvahy také ekonomickou otázku, tedy cenu plastifikátorů.

Z hlediska efektivity a produktivity výroby je jedním z klíčových uzlů technologie výroby dinasů sušící proces, nezbytný k odstranění technologické vody a k dosažení manipulační pevnosti. Tento proces není nikterak technologicky náročný proces, jelikož jsou dinasové tvarovky v průběhu sušení objemově stálé. Před sušením v provozních sušárnách jsou výlisky 24 hodin volnoprostorově sušeny z důvodu získání určité pevnosti nezbytné k bezpečnému převozu materiálu do sušáren. Délka sušícího procesu je proto závislá pouze na rychlosti odchodu technologického množství tekutých komponent. Kvalitní proces sušení je jednou z podmínek bezproblémového výpalu dinasů. Při nedostatečném vysušení dochází v průběhu výpalu k expanzi vodní páry a v důsledku tohoto děje ke znehodnocení dinasového materiálu. Na základě zkušeností pracovníků P-D Refractories CZ a.s. byla stanovena hraniční hodnota zbytkové vlhkosti materiálu 0,5 %.



Obrázek 27 Průběh sušení dinasu s různou plastifikační přísadou v dávce 0,2 %.

2.6 Vliv vápenných surovin

Jak již bylo zmíněno v Kapitole 1.5, popisující suroviny používané při výrobě dinasu, jednou ze základních surovin, působících v dinasové hmotě jako mineralizátor, je CaO, nejčastěji dávkované ve formě Ca(OH)₂. V rámci testování vhodných surovin byly zajištěny suroviny z produkce vápenky Mokrý u Brna a vápenky Vitošov. Jednalo se o vápenný hydrát, vzdušné vápno a dva typy vápence. Tyto suroviny se lišily jak obsahem CaO, tak granulometrickým složením. Velikost částic je z pohledu mineralizační funkce velice podstatná, jelikož topochemická reakce zrn křemence s CaO předpokládá dostatečně obalený povrch jednotlivých zrn křemence částicemi CaO. Bylo připraveno pět receptur s použitím popsaných vápenných surovin tak, aby množství CaO ve vypáleném dinasovém střepu bylo stejné a pohybovalo se cca na hodnotě 2,7 %. Na vypálených zkušebních vzorcích ve tvaru válečku o průměru 50 mm a výšce 50 mm byla zjištěna kritéria hutnosti a analyzováno chemické a fázové složení vypáleného střepu.

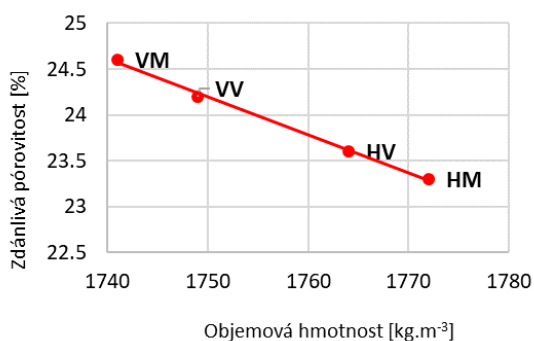
Tabulka 16 Vliv zdroje CaO na vlastnosti dinasu

Zdroj CaO	HM	VaV	HV	VM	VV
Dávka [%]	3,3	3,5	3,3	4,9	4,7
OH po odlisování [kg.m ⁻³]	2128	2112.3	2114	2121	2124
OH po vysušení [kg.m ⁻³]	2032.3		2023	2025	2036
OH po výpalu [kg.m ⁻³]	1771.3		1764	1740	1749
ZP [%]	23,3		23,6	24,7	24,2
PTL [MPa]	38,1		35,3	37,0	39,4
β-křemen [%]	0,1		0,4	0,1	0,2
Cristobalit [%]	38		39	37	40
Tridymit [%]	42		41	43	40

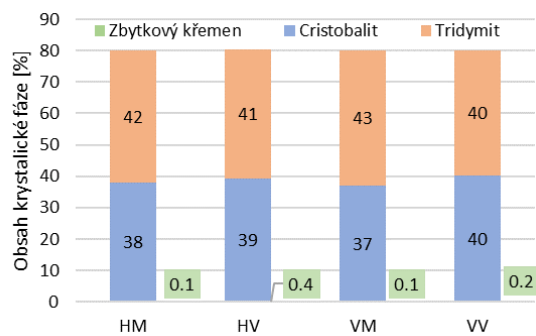
Legenda: HM-hydrát Mokrý, VaV-vápno Vitošov, HV-hydrát Vitošov, VM-vápenec Mokrý, VV-vápenec Vitošov

Vzorek označený Vápno – Vitošov se po odlisování rozpadl, patrně z důvodu hydratace použitého CaO, $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2$. Tato reakce je doprovázena zvětšením objemu a únikem CO₂.

Na základě zjištěných výsledků kritérií hutnosti vypálených zkušebních vzorků je zřejmý vliv suroviny na hutnost páleného střepu, viz Obrázek 28. Fázová složení, stanovená pomocí Rietveldovy metody, se prakticky nelišila, rozdíly v jednotkách procent je možné přisuzovat chybě, kterou je měření zatíženo, viz Obrázek 29. Je zřejmé, že množství mineralizátorů u všech receptur bylo přibližně totožné. Z důvodu rozdílných obsahů CaO ve zkoumaných surovinách bylo třeba dávkovat různá množství těchto surovin k dosažení stejného množství CaO ve vypáleném střepu. Tato skutečnost též souvisí s dosaženým stupněm zhutnění.



Obrázek 28 Vliv CaO na zdánlivou pórovitost dinasu



Obrázek 29 Obsah krystalických fází v dinasu

Z pohledu fyzikálně-mechanických parametrů vypáleného dinasového střepu a potřebného množství základní vápenné suroviny, je k dosažení požadovaného fázového složení vhodné používat vápenný hydrát. Vápenný hydrát z vápenky Mokrá u Brna je zřejmě pro účely výroby dinasu vhodnější, než hydrát z vápenky Vitošov.

2.7 Vliv výpalu

Byl sledován vliv teploty výpalu a vliv izotermické výdrže na maximální teplotě na fyzikálně-mechanické vlastnosti dinasu a na jeho výsledné mineralogické složení. Mineralogie, stejně jako hutnost, má na životnost dinasu, zabudovaného v tepelném agregátu, zásadní vliv. Na základě výše uvedených výsledků byly navrženy tři základní receptury. Tyto byly modifikovány dalšími potenciálně vhodnými železitémi mineralizátory a byl posouzen jejich vliv na výsledné užitné vlastnosti dinasu. Tato problematika byla řešena také v [139].

Při výrobě hutného dinasu je zapotřebí věnovat velkou pozornost granulometrii připravované pracovní hmoty a při návrhu nových receptur je nutné, aby se granulometrie dané směsi co nejvíce blížila optimální granulometrii s optimální křivkou zrnitosti. Tato problematika byla studována v kapitole 2.3. Na základě výsledků této etapy byly vybrány dvě referenční receptury s granulometrií v souladu s Andreassenovým vztahem s koeficientem zrnitosti $\alpha=0,45$ a s maximální velikostí zrna $x_0=3,0$ mm.

Tabulka 17 Referenční receptury

Surovina		ZP13	ZP17
Křemenec frakce 0-3 mm	[%]	67	65
Křemičitý písek frakce 0-1 mm		13	10,5
Křemičitá moučka frakce 0-0.09 mm		21	22
Mikrosilika		5	2,5
Fe mineralizátor		0,6	0,5
Ca(OH) ₂		1,4	2
Ca(NO ₃) ₂		2,5	-
Superplastifikátor		1	0,5
Sulfitový louh		-	3,6
H ₂ O		Dle potřeby	

Železitý mineralizátor – urychluje vznik taveniny při výpalu a podporuje tvorbu tridymitu. V recepturách byly použity čtyři druhy železitého mineralizátoru, Fe-korekce pod názvem **Abakap**, **Nanofer Star** dodávané na trh společností Nano Iron s.r.o., pigment firmy Precheza s obchodním názvem **Prefen** a křemičitý mineralizátor **T602**. Na funkci mineralizátoru v dinasové hmotě má vliv jeho chemismus a také jeho granulometrie.

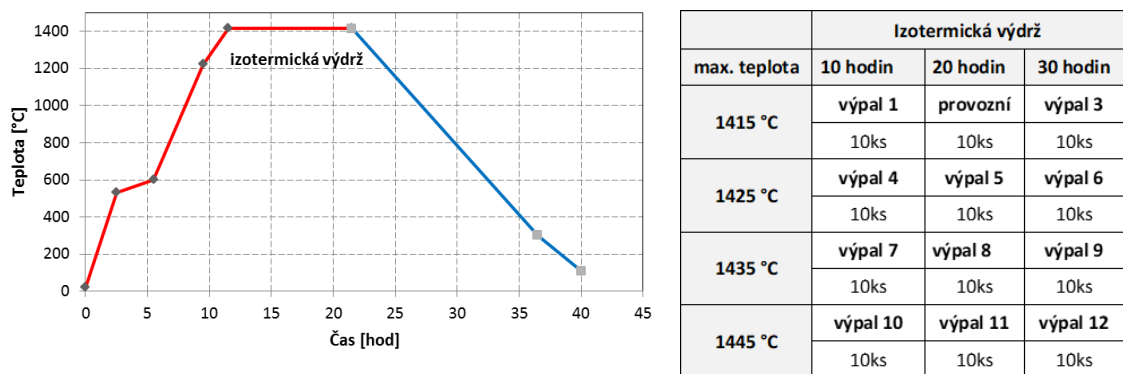
Nanofer Star je extrémně reaktivní prášek nula mocného železa, který velmi rychle reaguje při kontaktu s vodou, přičemž je nula mocné železo transformováno na oxidy a oxohydroxidy železa. Povrch nanočástic je stabilizován tenkou vrstvou oxidů železa, která zabraňuje okamžité oxidaci částic při kontaktu s atmosférickým kyslíkem. Obsah Fe₀ je 98 %.

Mineralizátor Abakap a T302 obsahoval částice velikosti 0,2-100 μm, mineralizátor Prefen obsahoval částice 0,3-300 μm.

Tabulka 18 Testované Fe mineralizátory

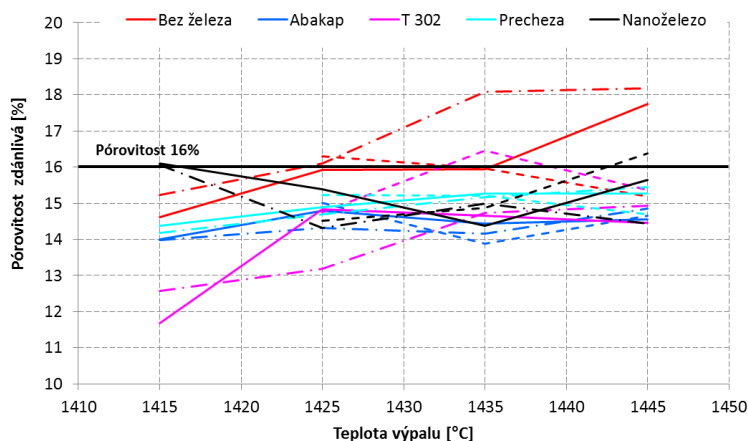
Mineralizátor	zž 1100 °C	CaO	MgO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	TiO ₂
	[%]						
Abakap	2,19	1,09	1,11	0,679	84	0,031	0,188
Fepren	0,54	0,009	0,066	0,001	98,6	0,073	1,22
T302	2,17	1,15	0,991	0,583	87,3	0,033	0,169
Nanofer Star	Fe = 98 %						

Pracovní hmoty byly namíchány z dostupných čistých surovin, celkem bylo testováno deset receptur. Receptury jsou označeny A3, B3, C3, D3, E3 a A7, B7, C7, D7, E7. Z každé směsi bylo odlisováno 10 vzorků. Vzorky byly podrobeny výpalu dle tabulky níže.



Obrázek 30 Charakteristická pálící křivka, identifikace vypálených vzorků

Pracovní hmota byla namíchána podle uvedených receptur v laboratorní míchačce a již po zamíchání jednotlivých směsí bylo možné charakterizovat rozdíly mezi jednotlivými recepturami. Vzorky tvaru válce průměru 40 mm byly vyrobeny lisováním z drolenky, vlhkost surovinové směsi se pohybovala mezi 3-4 %, lisovací tlak 30 MPa. U čerstvě odlisovaných vzorků byla stanovena objemová hmotnost měřením a vážením. Celkem bylo vyrobeno 120 zkušebních vzorků, které byly vypalovány provozním výpalem v tunelové a v laboratorní komorové peci. Zařízení se odlišovala svojí pálící křivkou. Byl sledován vliv pálícího režimu na mikrostrukturu a výsledné fyzikálně-mechanické vlastnosti materiálu. Všechna zkušební tělesa, připravená podle nově navržené receptury ZP13, měla zdánlivou pórovitost pod 16 %. Výjimku tvoří pouze zkušební vzorky bez mineralizátoru, u nichž se jeho absence projevila právě zvýšenou pórovitostí.



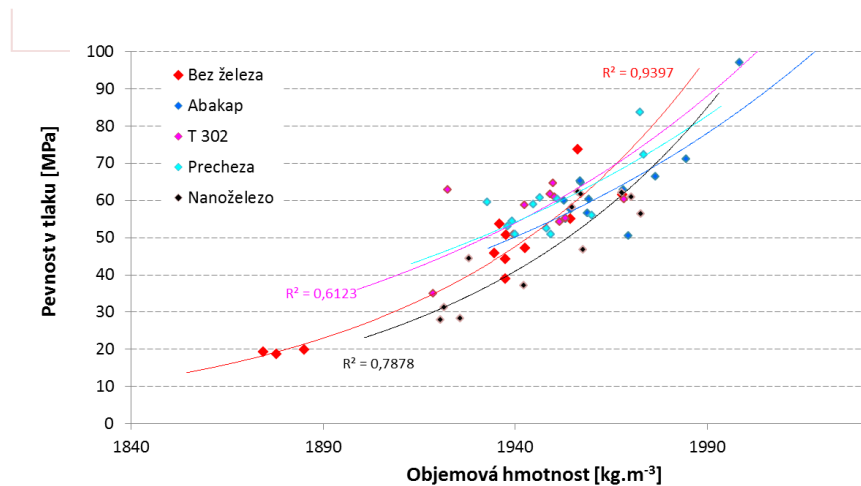
Obrázek 31 Vliv teploty výpalu na zdánlivou pórovitost materiálu, receptura ZP13



Obrázek 32 Receptura 13 po odlisování



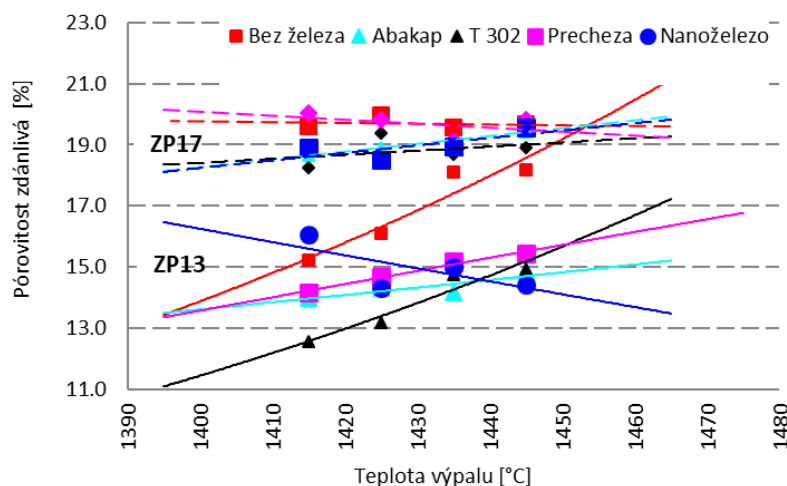
Obrázek 33 Receptura 13 po výpalu.



Obrázek 34 Vliv objemové hmotnosti na pevnost materiálu u receptury ZP13

Jak bylo naznačeno v úvodu této kapitoly, cílem provedených experimentů bylo, mimo jiné, stanovit vliv různých druhů železitých mineralizátorů na výslednou strukturu dinasu, na jeho mineralogické složení, pevnost a pórovitost. Na základě provedených měření pak následně vybrat optimální železitý mineralizátor pro výrobu hutného dinasu.

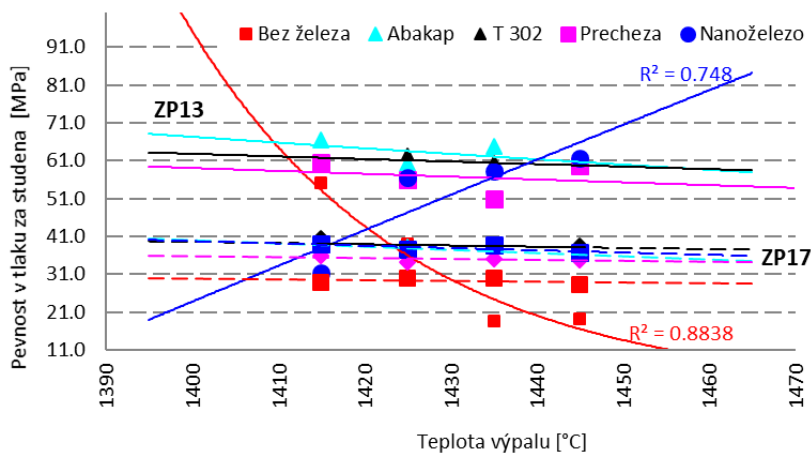
Pokud není mineralizátor v receptuře obsažen vůbec, je zdánlivá pórovitost dinasu vždy vyšší, než při jeho použití. Se zvyšující se teplotou se vliv mineralizátorů zvyrazňuje, což je nejzřetelnější u výpalu na maximální teplotu s nejdelsí výdrží. S rostoucí teplotou výpalu zdánlivá pórovitost ve všech případech roste. Zcela obráceně funguje mineralizátor Nanofer Star, při jehož použití pórovitost s rostoucí teplotou a délkou izotermické výdrže klesá. Dalším vhodným mineralizátorem je Abakap.



Obrázek 35 Vliv vypalovací teploty na zdánlivou pórovitost materiálu při izotermické výdrži 30 hodin

Chování mineralizátorů tak, jak bylo popsáno výše, potvrzuje také závislost pevnosti v tlaku na použitém mineralizátoru. Ukazuje se, že při rostoucí teplotě výpalu nanoželezo pozitivně

ovlivňuje pevnost materiálu v tlaku. Naopak u vzorků bez mineralizátoru s teplotou výpalu pevnost klesá.

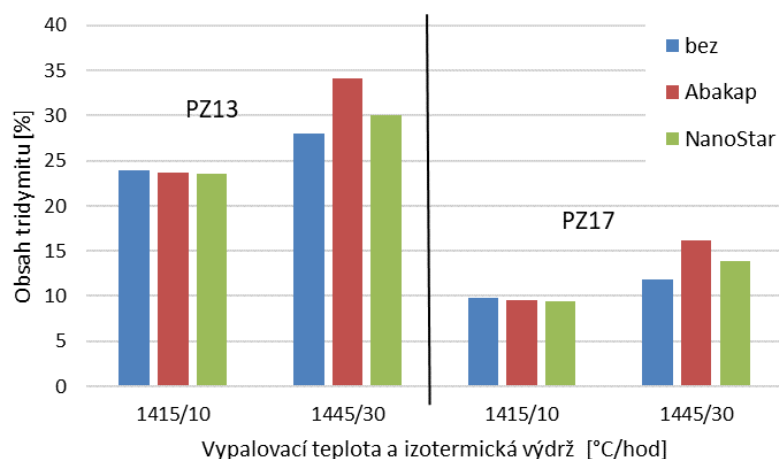


Obrázek 36 Vliv vypalovací teploty na pevnost v tlaku při izotermické výdrž 30 hodin

Na vybraných zkušebních tělesech bylo stanoveno mineralogické složení materiálu. Hodnoty obsahu tridymitu ve vzorcích byly převzaty z průběžné zprávy projektu TAČR [140].

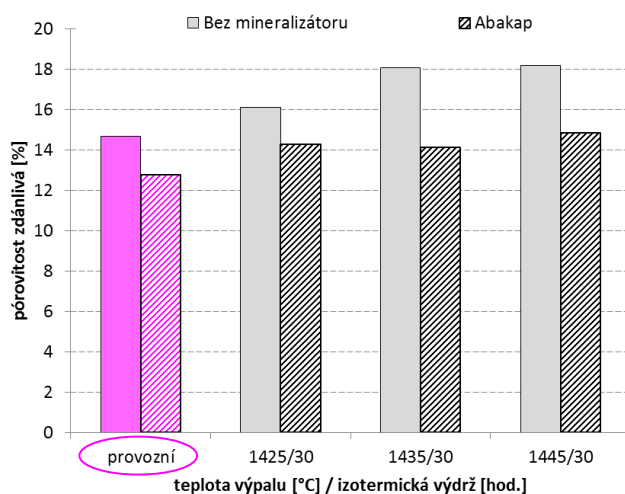
Porovnáváno bylo zastoupení minerálů u receptury ZP13 a ZP17 bez mineralizátoru, s mineralizátorem Abakap a s nanoželezem. Mineralogie byla sledována po výpalu na 1415 °C s výdrží 10 hodin a po výpalu na 1445 °C s výdrží 30 hodin, tedy po nejkratším a nejdelším výpalu [142].

Ze znalostí chování tridymitu vyplývá, že je tento minerál, vzhledem ke svým malým objemovým změnám, v dinasovém střepe žádoucí, a že dinasy obsahující vyšší procento tohoto minerálu jsou pak odolnější vůči korozi a mají delší životnost. Z naměřených dat můžeme konstatovat, že vznik tridymitu je významně vázán na teplotu výpalu a délku izotermické výdrže. Při delším výpalu se celkový obsah tridymitu v materiálu zvýšil z 24 % na 34 %. Výraznější vliv teploty na jeho tvorbu se projevil u vzorků připravených podle receptury ZP13, jelikož na vznik tridymitu má vliv také objemová hmotnost výrobku za surova. Čím je surový vylisek hutnější, tím ochotněji se v keramickém střepe tridymit tvoří. Z hodnocených mineralizátorů podporuje tvorbu tridymitu nejvíce mineralizátor s označením Abakap. Při jeho použití vzniklo až 34 % tridymitu, bylo prokázáno, že bez obsahu mineralizátoru v receptuře je obsah tridymitu nejnižší, což se projevilo zejména při vyšší vypalovací teplotě.



Obrázek 37 Obsah tridymitu v dinasu

Na základě výsledku experimentů byla jako mineralizátor navržena železitá přísada s názvem Abakap. Při jejím použití bylo dosaženo velmi nízkých zdánlivých pórovitostí (ZP=14,1 %) a nejvyšších pevností v tlaku za studena (PTL=61 MPa). Přítomnost této přísady měla také pozitivní vliv na obsah tridymitu ve vypáleném keramickém střepu. Příznivě se projevila také mineralizátor Nanofer Star, který při vysokých teplotách výpalu vykazoval ještě vyšší pevnosti a nižší zdánlivé pórovitosti, ale při nižším výsledném obsahu tridymitu.



Obrázek 38 Porovnání vlivu provozního a laboratorního výpalu na zdánlivou pórovitost

Výpal je technologickým krokem, kterým můžeme užité vlastnosti materiálu významně ovlivnit. Při jeho návrhu je vždy hledán kompromis mezi jeho cenou a výslednou kvalitou vypalovaného materiálu (vysoká pevnost v tlaku, nízká zdánlivá pórovitost, dostatečně vysoký obsah tridymitu). Při provozní výrobě dinasů probíhá výpal až 336 hodin s výdrží na maximální teplotě 15 hodin. Výpal v uvedeném experimentu byl mnohánásobně kratší, ale jeho vypovídající hodnota pro porovnání vlivu výpalu, je dostatečná. Je možné předpokládat, že při provozním výpalu se užité vlastnosti dinasových vzorků ještě vylepší. Při použití mineralizátoru Abakap se u provozního výpalu snížila zdánlivá pórovitost pod 13 %.

2.8 Vliv granulometrie mineralizátoru na užité vlastnosti dinasu

Tato problematika byla řešena v rámci odborné publikace [138]. Na receptuře ZP17 byl testován vliv granulometrie Fe-mineralizátoru na ty vlastnosti dinasu, které nejvíce ovlivňují jeho životnost v konstrukci pece, tedy na pevnost, pórovitost, objemovou hmotnost a mineralogické složení. Současně byl sledován vliv způsobu homogenizace a vliv délky výpalu na tyto vlastnosti. Testovány byly dva typy Fe_mineralizátorů různé granulometrie:

- Mineralizátor B – velikost částic do 200 μm
- Mineralizátor C - velikost částic do 50 μm
- Mineralizátor D - velikost částic do 1000 μm

V experimentu byla modifikována základní receptura ZP17 pro výrobu hutného dinasu, která je označena písmenem A (bez mineralizátoru) třemi typy železitých mineralizátorů, které jsou specifikovány výše.

Tabulka 19 Identifikace receptur

Receptura	Fe_mineralizátor	Homogenizace mineralizátoru
A	Není	24 hodin za sucha
B	Částice pod 200 μm	24 hodin za sucha
C1	Částice pod 50 μm	24 hodin za sucha
C2	Částice pod 50 μm	3 minuty za mokra
D	Částice pod 1000 μm	24 hodin za sucha

Po homogenizaci pracovních hmot se vlhkost surovinové směsi pohybovala mezi 4–5 % a ze zavlhle směsi byla lisována zkušební tělesa tvaru válečků o průměru 40 mm. Lisování probíhalo tlakem 20 MPa. Po vysušení byla zkušební tělesa vypálena v laboratorní peci na teplotu 1415 °C s dobou výdrže 10, 20 a 30 hodin, na teplotu 1445 °C, viz Obrázek 39. Další skupina vzorků byla podrobena provoznímu výpalu na teplotu 1430 °C v tunelové peci. Náběh na maximální teplotu v laboratorní peci trval 12 hodin. Tělesa vypalovaná při izotermické výdrži 10 a 20 hodin byla po vytažení z pece umístěna do sušárny s teplotou 220 °C, kde probíhalo pomalé chlazení, které má velký vliv na výsledné mineralogické složení dinasu. U těles vypalovaných při izotermické výdrži 30 hodin probíhalo chlazení pomalu v chladnoucí peci.

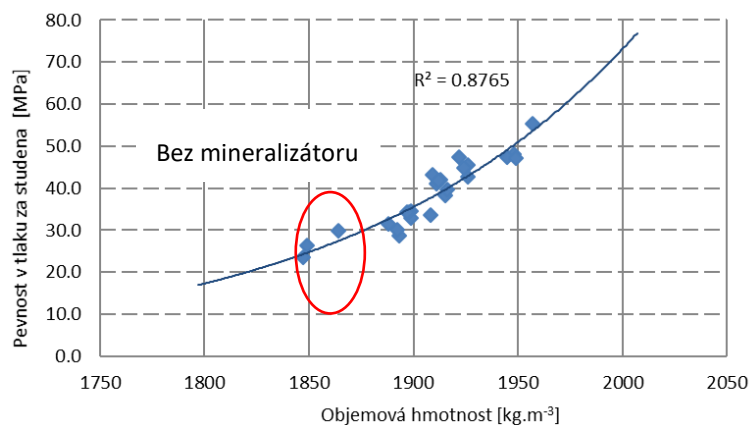


Obrázek 39 Zkušební tělesa před a po výpalu, výpal 1,2,3

Tabulka 20 Identifikace výpalů

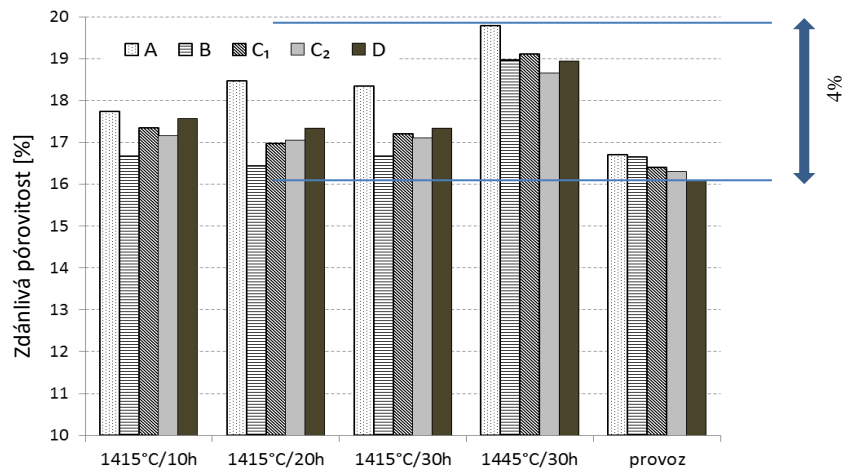
Charakteristika výpalu	Vypalovací zařízení
1415 °C/10 hodin	Laboratorní pec
1415 °C/20 hodin	Laboratorní pec
1415 °C/30 hodin	Laboratorní pec
1445 °C/30 hodin	Laboratorní pec
1430 °C/90 hodin	Tunelová pec

Hodnoty objemové hmotnosti a zdánlivé pórovitosti byly stanoveny metodou hydrostatického vážení a vysokotlakou rtuťovou porozimetrií. Charakter pórové struktury materiálu více, či méně ovlivňuje pronikání nevhodných, zejména alkalických, oxidů do struktury keramického střepu dinasu, které zde následně působí jako oxidy tavící a zkracují životnost materiálu. Dinasový keramický střep obsahuje pouze minimální množství uzavřených pórů. Pórová struktura dinasu je otevřená, a dá se předpokládat, že průměr velikosti pórů je pro posouzení životnosti materiálu také jedním z důležitých parametrů. Pro použití dinasu v konstrukci tepelných agregátů je důležitá rovněž jeho pevnost v tlaku. Při nárůstu objemové hmotnosti o $100 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ se pevnost dinasu v tlaku zvýšila o více než 100 %, z 23 na 55 MPa.



Obrázek 40 Závislost pevnosti v tlaku na objemové hmotnosti dinasu

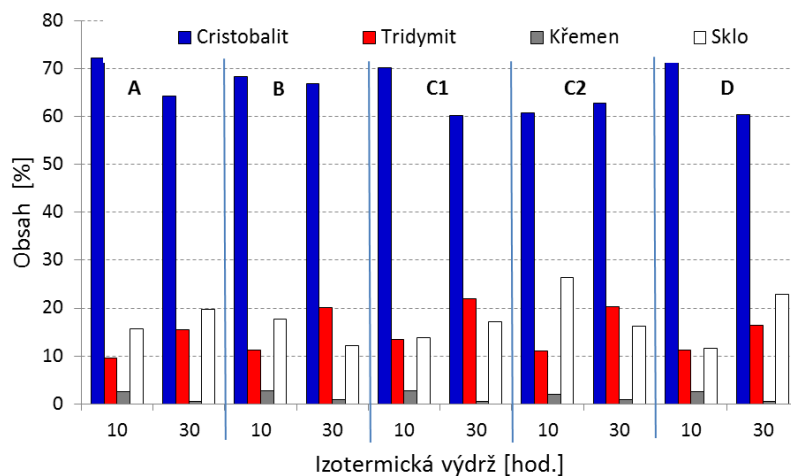
Zdánlivá pórovitost se pohybovala v rozmezí 16 až 20 %, a z výsledků vyplývá nutnost použití mineralizátoru, viz Obrázek 41. Receptura, která mineralizátor neobsahuje, tj. receptura A, má u všech typů výpalu nejvyšší zdánlivou pórovitost. Granulometrie Fe-mineralizátoru ovlivňuje hutnost dinasu minimálně. Nejnižší zdánlivé pórovitosti bylo dosaženo s granulometrií B, tedy maximální velikost zrna mineralizátoru 200 μm . Je patrné, že zdánlivou pórovitost dinasu nejvíce ovlivňuje délka výpalu materiálu. Výpal vzorků v tunelové průmyslové peci (provoz) zajistil nejnižší zdánlivou pórovitost keramického střepu. Teplota výpalu 1445 °C je pro výrobu dinasu vzhledem k vysoké zdánlivé pórovitosti nevhodná, viz Obrázek 41 výpal 1445 °C s izotermickou výdrží 30 hodin.



Obrázek 41 Závaznost zdánlivé pórovitosti na teplotě výpalu a použitém mineralizátoru.

Odolnost dinasu vůči korozi je ovlivněna nejen zdánlivou pórovitostí materiálu a jeho objemovou hmotností, ale i obsahem zbytkového, nízkoteplotního křemene a obsahem tridymitu. Jak bylo řečeno, obsah trydimitu je v dinasu žádoucí, zatímco obsah nepřeměněného křemene má na užité vlastnosti dinasu negativní vliv.

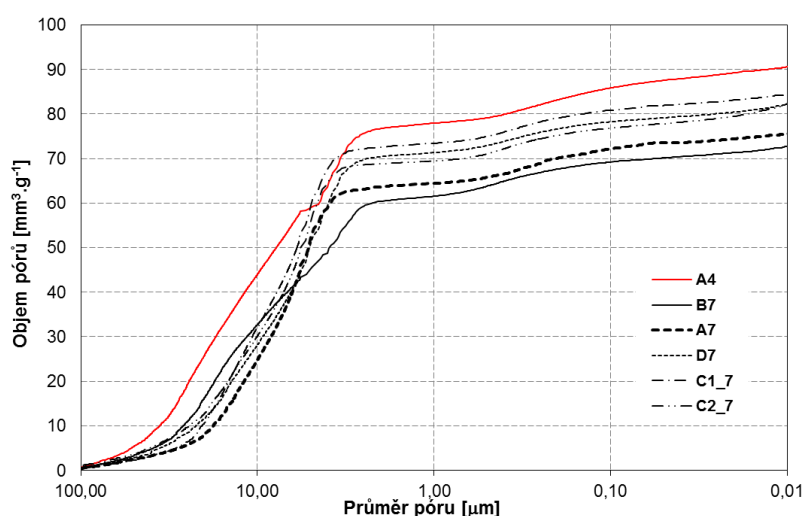
Při provozním výpalu v tunelové peci na 1430 °C byl potvrzen obsah nepřeměněného křemene pod 2,7 %. Zkušební vzorky jsou charakteristické velkým rozptylem obsahu skelné fáze od 11,6 do 26,3 %, viz Obrázek 42. Obsah skelné fáze je významně ovlivněn mineralizátorem a délkou izotermické výdrže. Vzorky, ve kterých nebyl mineralizátor použit, vykazují při prodloužení izotermické výdrže výrazný nárůst zdánlivé pórovitosti.. Nejvyšší obsah skelné fáze byl identifikován při použití mineralizátoru s nejjemnější zrnitostí a mokrou homogenizací po dobu 24 hodin (receptura C2). Jemná zrna mineralizátoru byla v pracovní hmotě pravděpodobně rovnoměrně rozptýlena, což při delší izotermické výdrži vedlo ke snížení viskozity skelné fáze a rychlejší krystalizaci cristobalitu. Cristobalit následně při chlazení rekrystalizuje na tridymit, což se projevilo nárůstem jeho obsahu z 11 na 20 %. Tato technologie homogenizace se pro zvýšení tvorby tridymitu osvědčila.



Obrázek 42 Mineralogické složení dinasu při výpalu na 1415 °C [140]

Na obsah tridymitu má vliv technologie přípravy pracovní hmoty, použitý Fe-mineralizátor a zejména délka výpalu a průběh chlazení vypáleného materiálu. Chlazení by mělo být řízeno až do teplot okolo 150 °C.

Pórová struktura dinasu je otevřená, a dá se předpokládat, že průměr velikosti pórů je pro posouzení odolnosti materiálu vůči korozi také jedním z důležitých parametrů. Zdánlivá pórovitost umožňuje pronikání nevhodných, zejména alkalických, oxidů do struktury keramického střepu dinasu v průběhu provozu tepelného agregátu, kde následně působí jako oxidy tavící a zkracují životnost dinasu v konstrukci pece.



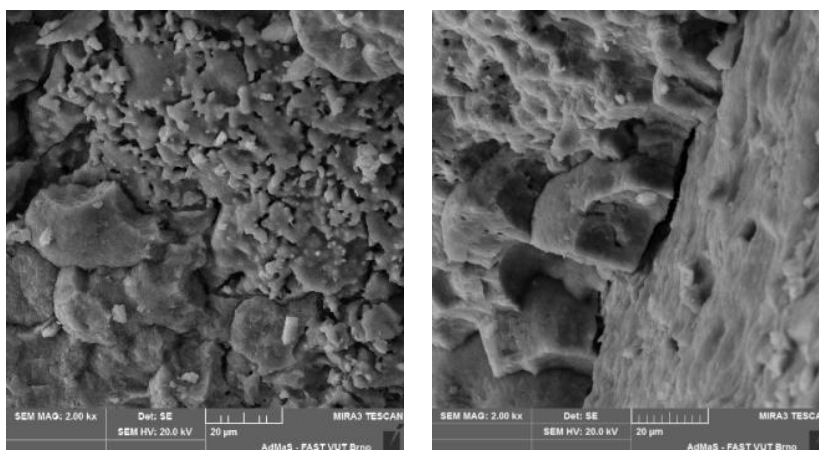
Obrázek 43 Distribuce velikosti průměru pórů po provozním výpalu na 1415 °C/30 hodin

Tabulka 21 Průměrná velikost pórů vzorků vypálených na 1415 °C s izotermickou výdrží 30 hodin.

Mineralizátor	Není	do 200 μm za sucha	do 50 μm za sucha	do 50 μm za mokra	do 1000 μm za sucha
Průměrná velikost pórů [mm]	3.6	6.2	5.6	4.8	4.7
Zdánlivá pórovitost [%]	17.1	15.1	16.3	16.2	16.0

Dinas bez použití mineralizátoru má nejvyšší zdánlivou pórovitost a nejnižší průměrnou velikost pórů. Míchání za sucha za mokra nemá na distribuci velikosti pórů ani na pórovitost vliv. Jako nejvíce vhodná granulometrie mineralizátoru je frakce 0-200 μm, při jejím použití byla zdánlivá pórovitost 15,1 %.

Pro dinas charakteristická oolitická struktura je patrná na následujícím obrázku. Vnitřní struktura dinasu, ve kterém nebylo použito mineralizátoru, má nižší pevnost v tlaku (Obrázek 40), což souvisí s nižším obsahem skelné fáze, jejíž vznik nebyl při výpalu Fe-mineralizátorem podpořen. Díky nižšímu obsahu skelné fáze vzniklo také nižší množství tridymitu, viz Obrázek 42.



Obrázek 44 Vnitřní struktura dinasu při zvětšení 2000x. Receptura A4 vlevo, receptura B vpravo.

Mineralizátor s částicemi pod 50 µm zvyšuje množství skelné fáze při výpalu dinasu a tím také množství vznikajícího tridymitu. Při použití takto extrémně jemného mineralizátoru však roste pórovitost materiálu. Optimální jemnost mletí Fe-mineralizátoru odpovídá velikosti zrn do 200 µm, další snižování velikosti částic Fe-mineralizátoru (další mletí) vede k nežádoucímu zvyšování zdánlivé pórovitosti materiálu.

2.9 Ověření optimalizované receptury pro výrobu hutného dinasu

Jako optimální receptura pro výrobu hutného dinasu byla vybrána receptura ZP13, navržená v kapitole 2.8, která byla dále modifikována, jak uvádí Tabulka 22. Testován byl koloidní roztok SiO₂, při jehož použití v jiných materiálech bylo sledováno zvýšení odolnosti proti působení alkalických par (alkalivzdornosti), což je jedna z prvořadých charakteristik hutného sklářského dinasu. Použití koloidního SiO₂ vyžaduje použití portlandského cementu jako mineralizační přísady, jelikož koloidní křemičitý roztok reaguje spolu s vápenným hydrátem za tvorby vápeno-křemičitého gelu, který brání odchodu technologické vody z výlisků. Další možnou náhradou vápenného hydrátu lze spatřovat v použití wollastonitu, který je stejně jako portlandský cement vůči koloidnímu SiO₂ inertní. Společně s referenční recepturou ZP13 byla, pro porovnání, na jednom vzorku testována receptura ZP17, a byl testován standardně vyráběný dinas české provenience s označením DSSG.

2.9.1 Příprava zkušebních vzorků

Příprava směsí proběhla v kolomísiči s navážením a mísením suchých surovin a s následným dávkováním mokřích komponent za současného míchání. Lisování bylo provedeno na hydraulickém lise s maximálním měrným lisovacím tlakem 60 MPa. Odlisované tvarovky byly po 24 hodinovém, volnoprostorovém sušení dále sušeny v komorové sušárně při maximální teplotě sušícího média 90 °C. Hraniční hodnota zbytkové vlhkosti byla omezena hodnotou 1 %.

Tabulka 22 Ověřované a testované receptury

číslo receptury	charakteristika
1	receptura ZP17
2	receptura ZP13 s dusičnanem vápenatým a cementem
3	receptura ZP13 modifikovaná nitrátem, cementem a koloidním SiO ₂
4	receptura ZP13 změna mineralizátoru
5	receptura ZP13 modifikovaná úletem Fe-Si
6	receptura ZP13 modifikovaná úletem Ca-Si
8	receptura ZP13 modifikovaná s nejvyšším stupněm zhutnění
9	receptura ZP13 modifikovaná wollastonitem
10	receptura ZP13 modifikovaná wollastonitem + koloidním SiO ₂
DSSG	Standard

Vysušené tvarovky byly následně vypáleny v provozní tunelové peci s celkovou dobou výpalu 270 hodin, při maximální teplotě 1435 °C a s výdrží na této teplotě 15 hodin. Po ukončení výpalu byl hodnocen makroskopický vzhled tvarovek, přítomnost trhlin, či jiných vzhledových vad a zejména pak množství a velikost vytavenin.

Jednotlivé receptury se mezi sebou mírně lišily co do zbarvení, což bylo zapříčiněno přítomností rozličných mineralizačních přísad, avšak je třeba zmínit, že zbarvení dinasu není nikdy uváděno zákazníky jako požadovaný parametr. Na vypálených vzorcích testovaných receptur byly následně v laboratorních podmínkách stanoveny základní charakteristiky, a to kritéria hutnosti, chemické a fázové složení, stanovení žárových vlastností, stanovení odolnosti vůči koroznímu působení alkalických par a stanovení odolnosti proti abrazi (abrazivzdornosti) materiálu. Na vzorcích byl dále testován vliv různé teplotní zátěže na pórovou strukturu a mineralogické složení materiálu.



Obrázek 45 Lisování zkušebních vzorků, foto Karel Lang



Obrázek 46 Vzorky po vysušení (vlevo) a po výpalu (vpravo), foto Karel Lang

Vlhkost pracovní hmoty pro lisování byla 5,0-5,5 %. Část vlhkosti přichází do hmoty s křemencem, ale hlavní množství je přidáváno tekutými komponenty. Při přípravě hmot dochází k reakci mezi SiO_2 a Ca(OH)_2 a tvoří se hydrosilikáty vápenaté, hlavně $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Současně s tvorbou silikátů probíhá též hydratace CaO a karbonizace Ca(OH)_2 za tvorby CaCO_3 . Tvorba těchto sloučenin zapříčiňuje snížení lisovatelnosti hmoty, proto je vhodné lisovat z čerstvě připravených hmot a ne z hmot odležených.

Vzhledem k malé mechanické pevnosti výlisků a stejně tak i vysušených vzorků lze nejlépe posuzovat výrobu v této fázi stanovením objemové hmotnosti materiálu měřením a vážením. Jednou ze základních podmínek dosažení vysoké objemové hmotnosti vypáleného střepeu je dosažení již vysoké objemové hmotnosti surového výlisku.

2.9.2 Fyzikální a mechanické vlastnosti materiálu, připraveného dle optimalizovaných receptur, za normální teploty a za zvýšených teplot

V reálných žárovzdorných výrobcích v důsledku heterogenity struktury soustavy, obsahující póry, vznikají působením vnějších sil kromě pružných deformací též deformace nepružné, tj. nevratné. Podíl nepružných deformací se obvykle zvětšuje se zvyšujícím se napětím. Výrobek musí mít takovou pevnost, aby bez porušení odolával nejen napětím při výrobě, ale zejména i po zabudování v konstrukci. Kritéria hutnosti jsou nejnáze zjistitelnými vlastnostmi keramického střepeu. Jejich hodnoty byly stanoveny obvyklou metodou opakovaného vážení suchých, resp. vodou nasycených zkušebních tělísek na suchu a ve vodě, čili hydrostatickým vážením.

Tabulka 23 Fyzikálně mechanické vlastnosti testovaných vzorků

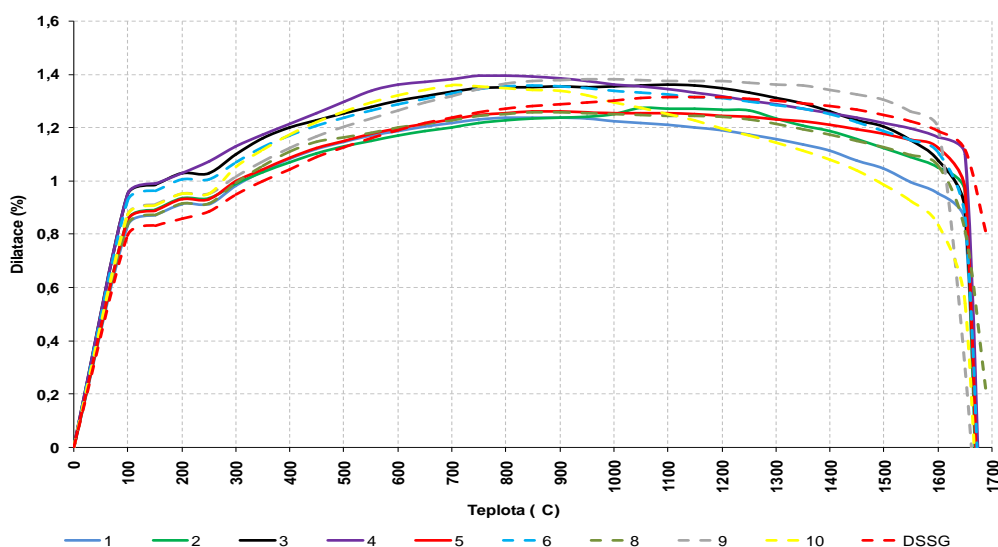
	1	2	3	4	5	6	8	9	10	DSSG
Nasákavost [%]	7,80	8,05	6,95	8,35	6,30	8,35	5,55	6,75	7,25	11,40
Objemová hmotnost [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	1951	1927	1969	1930	1986	1917	2004	1973	1957	1825
Zdánlivá pórovitost [%]	15,30	15,50	13,75	16,10	12,55	16,05	11,20	13,25	14,20	20,80
Zdánlivá hustota [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	2304	2282	2283	2302	2273	2286	2408	2276	2283	2306
Pevnost v tlaku [MPa]	70,7	72,8	77,0	75,4	127,3	67,4	115,9	92,4	78,0	47,8

Na základě výsledků termomechanických vlastností je možné do jisté míry usuzovat na chování materiálů v provozních podmínkách. Ze zjištěných výsledků je možné usuzovat, že fázové složení materiálu ovlivňuje dilatační chování dinasů v žáru. Materiály tzv. cristobalitické vykazují celkovou větší dilataci v porovnání s materiály s větším podílem tridymitu. Například u receptury č.1 byla maximální hodnota dilatace stanovena 1,239 % (Obrázek 47) při obsahu tridymitu 40 %, naopak u receptury č.4 byla stanovena maximální dilatace 1,395 % (Obrázek 47) při obsahu tridymitu 32 %. Zajímavá je teplotní oblast do 300 °C, kde se rozdíl ve fázovém složení projevuje nejmarkantněji. Je známo, že při zahřívání dinasů dochází k modifikačním změnám jak cristobalitu, tak tridymitu. Ovšem oproti cristobalitu, který přechází na vyšší modifikační strukturu přes jednu teplotní přeměnu spojenou s poměrně velkou objemovou změnou (2,7–3,0 %), přechází tridymit na vyšší strukturu přes přeměny ve dvou teplotních oblastech s celkovou objemovou změnou 0,4-0,5 %.

Tabulka 24 Mineralogické složení testovaných vzorků [141]

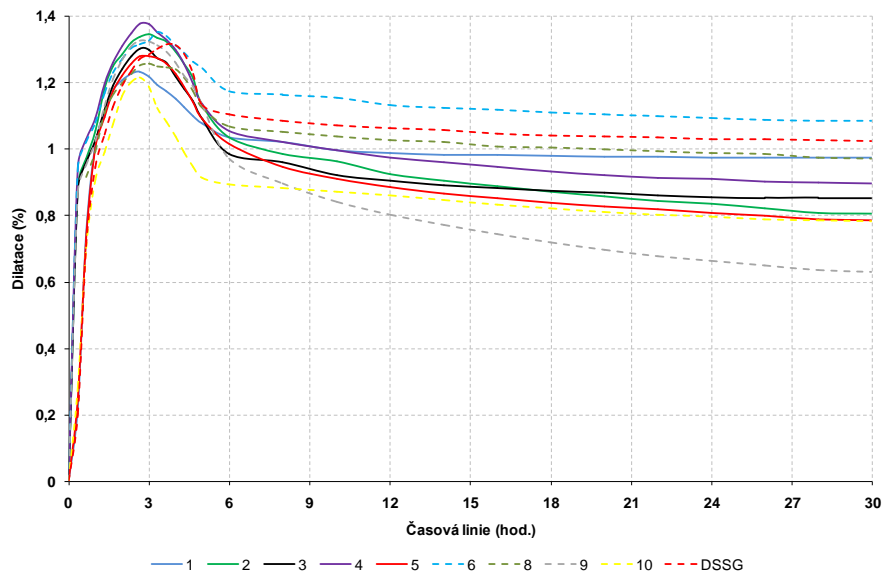
	1	2	3	4	5	6	8	9	10	DSSG
Q	0.60	0.60	0.80	0.50	0.50	0.50	0.50	0.40	0.70	0.50
C	44.00	45.00	47.00	48.00	43.00	45.00	43.00	43.00	46.00	36.50
T	40.00	36.00	32.00	32.00	37.00	39.00	38.00	37.00	33.00	42.00
Skelná fáze	15.00	18.00	20.00	19.00	19.00	15.00	18.00	19.00	20.00	22.00

Legenda: C- Cristobalit, T- tridymit, Q- zbytkový křemen



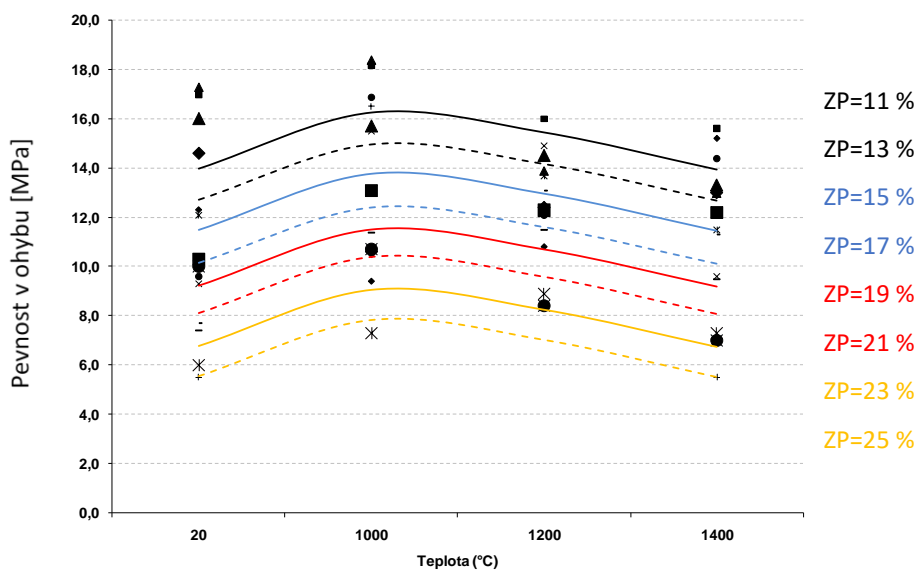
Obrázek 47 Porovnání únosnosti v žáru testovaných vzorků

Pokud jde o vysokoteplotní tečení v tlaku, jeho závislost na chemickém a fázovém složení dinasů již zdaleka není tak zřejmá. Vysvětlení je sledováno jednak v technických možnostech dostupných měřících aparatur a jejich citlivosti snímání délkových změn zkoušených vzorků a jednak v heterogenitách struktury dinasového střepu, jejichž vliv může při zjišťované úrovni u dinasů překrývat očekávané vlivy chemického a fázového složení, působícího napětí a teploty.



Obrázek 48 Křivky vysokoteplotního tečení v žáru - tečení materiálu při teplotě 1500 °C po dobu 30 hodin

Další důležitou vlastností pro posouzení chování materiálu v provozních podmínkách je pevnost v ohybu za zvýšené teploty. Na základě výsledků lze hodnotit stav mezizrnné vazby materiálu v žáru. Společně s testováním abrazivzdornosti při laboratorní teplotě je tato charakteristika jedním z určujících parametrů pro posouzení odolnosti vůči mechanickému opotřebení v provozu. Receptury byly hodnoceny dle zkušební metody ČSN EN 993-7, kdy zkušební těleso ve tvaru hranolu (25 x 25 x 150 mm) je zatěžováno na tříbodovém ohybovém přístroji při dané teplotě (20, 1000, 1200, 1400 °C). Je známo, že tato zkušební metoda je poměrně náročná na kvalitní přípravu zkušebních těles. Je zřejmé, že při testování tak heterogenního materiálu jakým dinas je, bude tato zkušební metoda zatížena poměrně značnou chybou měření, danou možnými vnitřními defekty ve struktuře střepeu.

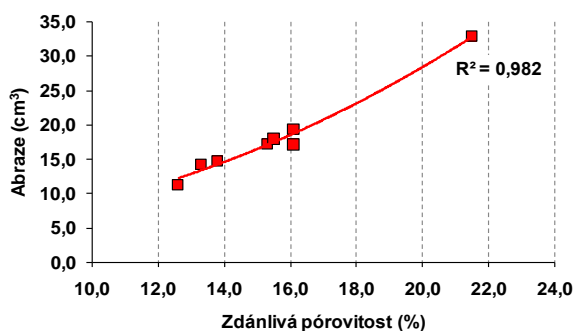


Obrázek 49 Průběh křivek pevnosti v ohybu za zvýšených teplot

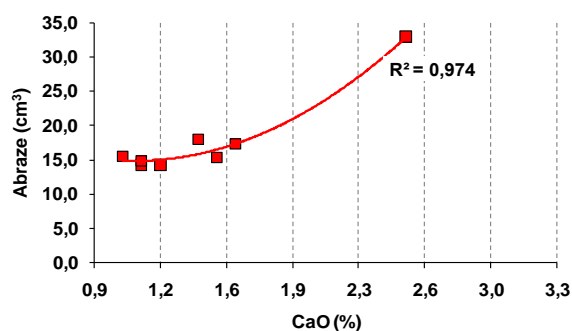
Nicméně stanovením pevnosti v ohybu za zvýšené teploty byla prokázána závislost tohoto parametru na pórovitosti testovaného materiálu. Je zřejmé, že dosažením zhutněné kompaktní struktury materiálu dochází k zajištění pevné struktury, která je jedním z určujících faktorů pro odolnost dinasů vůči abrazivnímu působení, což je jedna z prvořadých vlastností dinasů určeného např. pro partie podlah koksovacích komor.

Spolu s testováním pevnosti v ohybu za zvýšené teploty je vhodné posuzované materiály testovat i z pohledu odolnosti vůči abrazi. Pro výpověď o vlivu stupně zhutnění na tuto vlastnost s prvořadou důležitostí pro podlahy koksovacích komor, jak již bylo zmíněno, byly provedeny zkoušky odolnosti vůči abrazi dle normy ČSN EN ISO 16282.

Z uvedených výsledků stanovení odolnosti proti abrazi je zřejmé, že materiály, připravené dle optimalizovaných receptur, jsou odolnější vůči tomuto namáhání, dále byla prokázána přímá závislost odolnosti vůči abrazi na zdánlivé pórovitosti materiálu. Na základě těchto výsledků lze uvažovat o rozšíření zamýšlených aplikací tohoto nového typu dinasů, připraveného dle optimalizovaných receptur, o koksárenský průmysl. Zvláště vhodnou aplikací by mohlo být použití pro konstrukce podlah koksárenských baterií, které musí odolávat v provozních podmínkách značnému mechanickému namáhání při obsazování komory uhlím a při vytlačování vyrobeného koksu.



Obrázek 50 Závislost abraze materiálu na dosaženém stupni zhutnění



Obrázek 51 Závislost abraze na obsahu CaO v materiálu



Obrázek 52 Zkušební vzorek receptury č.5 a č.6 po stanovení odolnosti vůči abrazi

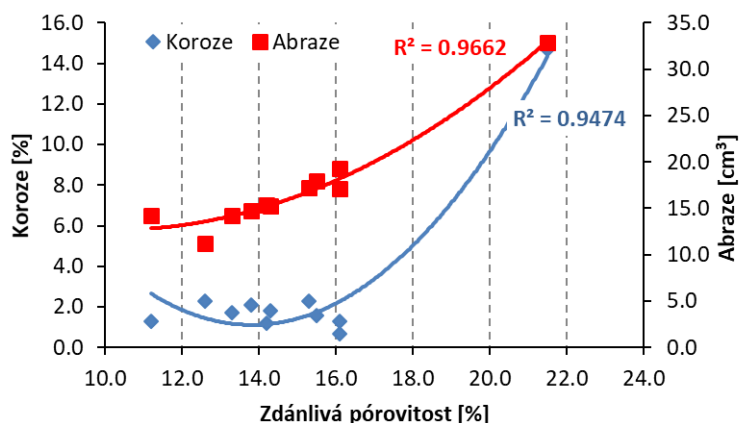
Důležitým parametrem, který souvisí s extrémními podmínkami, kterým je dinas vystaven při použití v klenbě sklářské pece, je odolnost vůči působení alkalických par, respektive odolnost vůči korozi.



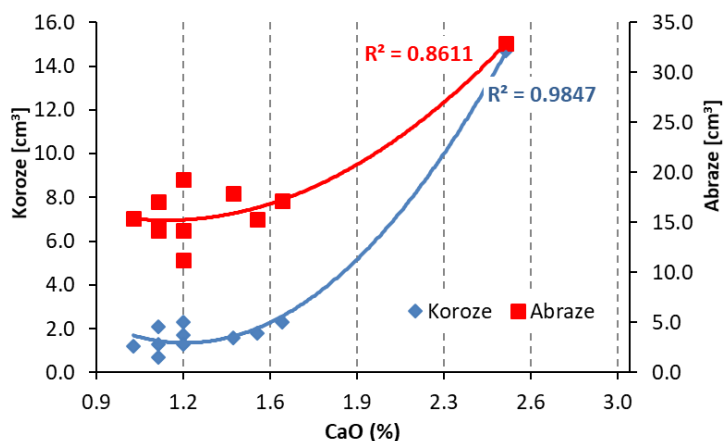
Obrázek 53 Zkušební vzorek dle receptury č.2 po působení alkalických par

Pro konkrétní posouzení odolnosti vůči agresivním složkám pecní atmosféry byly provedeny statické korozní zkoušky navržených receptur. Zkušební vzorky byly vystaveny působení alkalických par směsi Na_2CO_3 a K_2CO_3 (1:1, celková navážka 12,5 g), kde zkoušený materiál ve tvaru destičky tvořil víčko zkušebního kelímku. Pro zkoušky byly použity kelímky z čistého korundu s vnitřním průměrem 26 mm a výškou 90 mm. Víčko z testovaného materiálu překrývalo kelímek a mělo tloušťku 15 mm. Z vnější strany bylo víčko připevněno ke kelímku žárovzdorným kamnářským tmelem. Alkalické páry z chemikálie vložené do kelímku působily při teplotní expozici na materiál víčka. Kelímky se vzorky se postupně zahřály na požadovanou teplotu 1370 °C a ponechaly se při této teplotě po dobu 24 hodin. Následně se zkušební vzorky nechaly volně vychladnout.

Před zkouškou byla změřena posuvným měřítkem tloušťka každého vzorku a následně byla provedena výše popsaná zkouška. Po zhotovení fotodokumentace vzorků, byly vzorky rozříznuty v poloze středu kelímku a v místě 15 mm od středu, viz Obrázek 53. Na takto upraveném vzorku byla měřena tloušťka vzorku (víčka) a tloušťka narušené vrstvy uprostřed vzorku a v místě 15 mm od středu. Stanoven byl také úbytek materiálu ve středu víčka.



Obrázek 54 Závislost míry koroze na dosaženém stupni zhutnění. Úbytek tloušťky ve středu kelímku



Obrázek 55 Závislost míry koroze a abraze na obsahu CaO. Tloušťka narušené vrstvy ve středu kelímku

Provedené analýzy odolnosti proti korozi dávají představu o chování materiálu v provozních podmínkách. Sloučeniny sodíku a draslíku, které vstupují do struktury dinasu z pecní atmosféry působí v dinasu jako lokální eutektická taviva, která narušují mikrostrukturu a zhoršují jak fyzikálně-mechanické, tak termomechanické vlastnosti dinasového střepe. Lze se domnívat, že důležitou roli z pohledu odolnosti vůči alkalickým parám hraje dosažený stupeň zhutnění vypáleného střepe, viz Obrázek 54. Z uvedených výsledků je zřejmé, že tyto nové materiály, připravené dle optimalizovaných receptur, jsou odolnější, ale především, že existuje přímá závislost těchto parametrů na obsahu CaO a na zdánlivé pórovitosti.

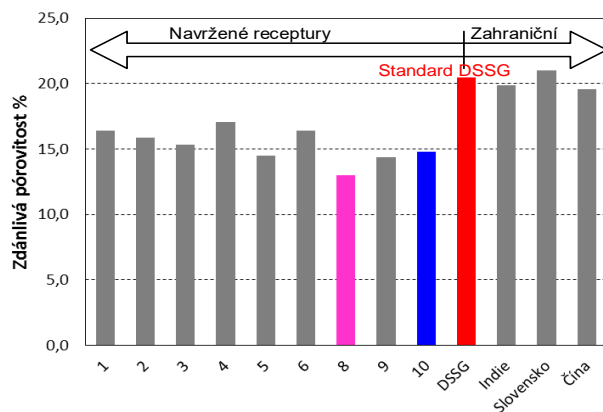
2.9.3 Studium pórové struktury materiálu, připraveného dle optimalizovaných receptur

Jako receptury vhodné pro výrobu optimalizovaného sklářského dinasu byly vybrány receptury č.8 a č.10. Tyto receptury byly nazvány DOLL 1 a DOLL 2. V porovnání se standardně vyráběným sklářským dinasem (ZP=19,7 %) je jejich zdánlivá pórovitost významně nižší. V rámci vývoje nových receptur se podařilo vhodnou úpravou vstupních surovin a technologie redukovat množství pórů velikosti 10 až 100 μm na polovinu a lehce se navýšil objem pórů menších než 10 μm.

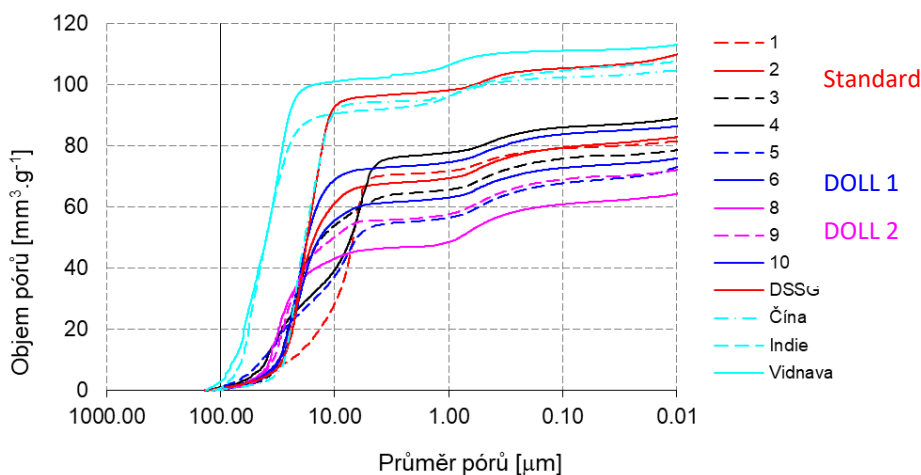
Tabulka 25 Charakteristiky vyrobených zkušebních vzorků

Označení vzorku	1	2	3	4	5	6	8	9	10	DSSG
Celkový objem pórů [mm ³ .g ⁻¹]	81,7	83,1	78,9	89,3	73,3	86,6	64,6	72,4	76,2	110,1
Celkový povrch pórů [m ² .g ⁻¹]	0,62	0,81	0,76	0,82	1,37	0,65	0,89	0,84	0,81	1,15
Průměrná velikost póru [μm]	6,29	19,48	23,47	5,58	8,24	23,27	33,74	28,21	22,22	18,37
Zdánlivá pórovitost [%]	16,4	15,9	19,3	17,0	14,5	16,4	13,0	14,3	14,8	20,5
Objemová hmotnost [g.cm ⁻³]	2,009	1,910	2,442	1,908	1,974	1,891	2,013	1,981	1,941	1,860

Porovnání pórovitostí nově navržených receptur dinasů je doplněno o dinas, které jsou na trh dodávány zahraničními výrobci, Obrázek 56.

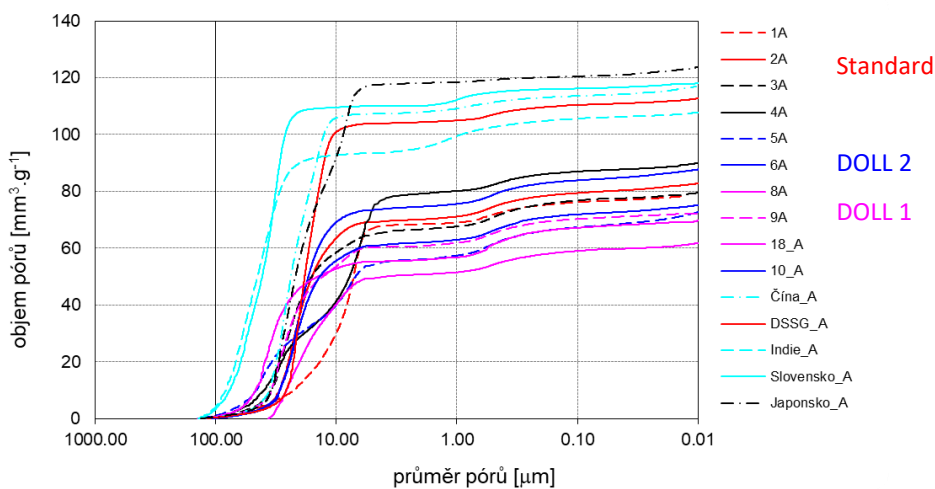


Obrázek 56 Zdánlivá pórovitost vzorků, porovnání se zahraničím.

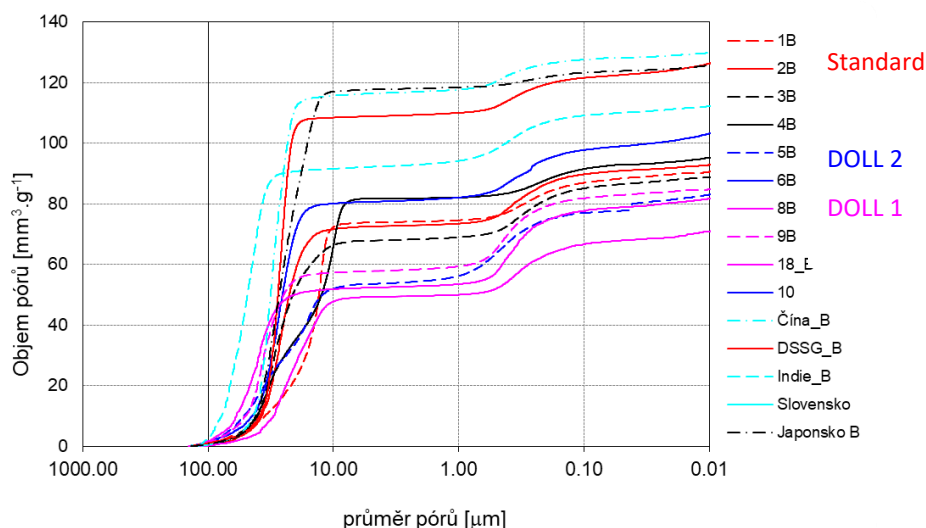


Obrázek 57 Distribuce velikosti pórů, porovnání se zahraničím.

Za účelem pozorování vlivu teplotní zátěže na chování materiálu a zejména na jeho pórovou strukturu byla zkušební tělesa v rámci experimentálních prací vystavena teplotě 1440 °C po dobu 2 hodin a teplotě 1550 °C po dobu 50 hodin. Jednalo se o výpaly v laboratorní peci, teplota byla ověřována pomocí žároměrek. Po provedeném výpalu byly stanoveny základní charakteristiky hutnosti a byla stanovena distribuce velikosti pórů.

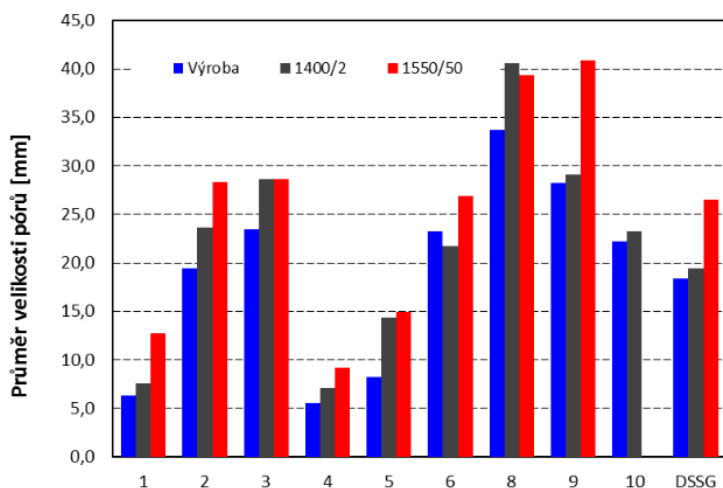


Obrázek 58 Distribuce velikosti pórů vzorků po teplotní zátěži 1440°C/2 hod, porovnání se zahraničím.

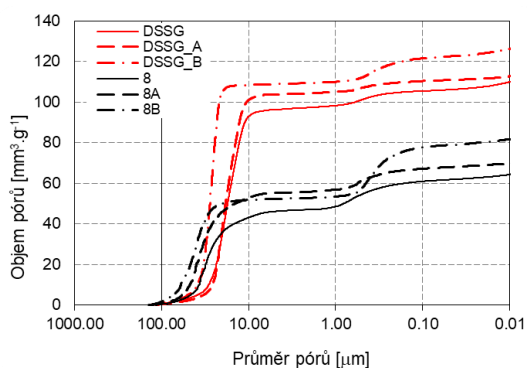


Obrázek 59 Distribuce velikosti pórů vzorků po teplotní zátěži 1550 °C/50 hodin, porovnání se zahraničím.

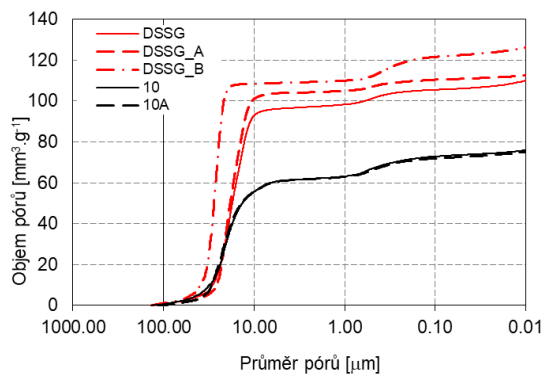
Teplotní zátěž ovlivňuje zejména průměrnou velikost pórů, dochází ke zvětšování průměrné velikosti pórů, jak ukazuje graf níže. Tento jev se projevuje, různě silně, jak u nově navržených receptur, tak u standardně vyráběného DSSG, tak také u dinasů zahraniční provenience.



Obrázek 60 Vliv teplotní zátěže na průměrnou velikost pórů

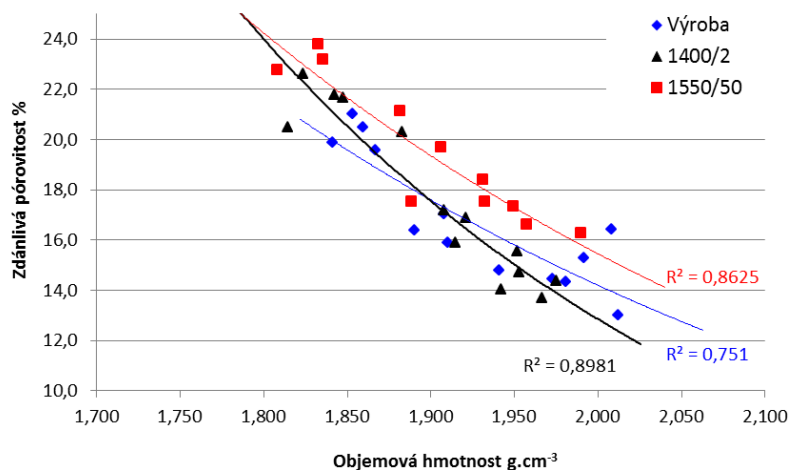


Obrázek 61 Vliv teplotní zátěže na distribuci velikosti pórů, receptura 8



Obrázek 62 Vliv teplotní zátěže na distribuci velikosti pórů, receptura 10

Charakteristiky hutnosti, které byly zjištěny v rámci stanovení distribuce velikosti pórů ukazují, že teplotním namáháním u dinasu dochází k mírnému zvyšování jeho zdánlivé pórovitosti a k transformaci malých pórů na póry většího průměru. Můžeme to nazvat hrubnutím pórové struktury - srůstání pórů a jejich následné zvětšování, viz Obrázek 61 a Obrázek 62.

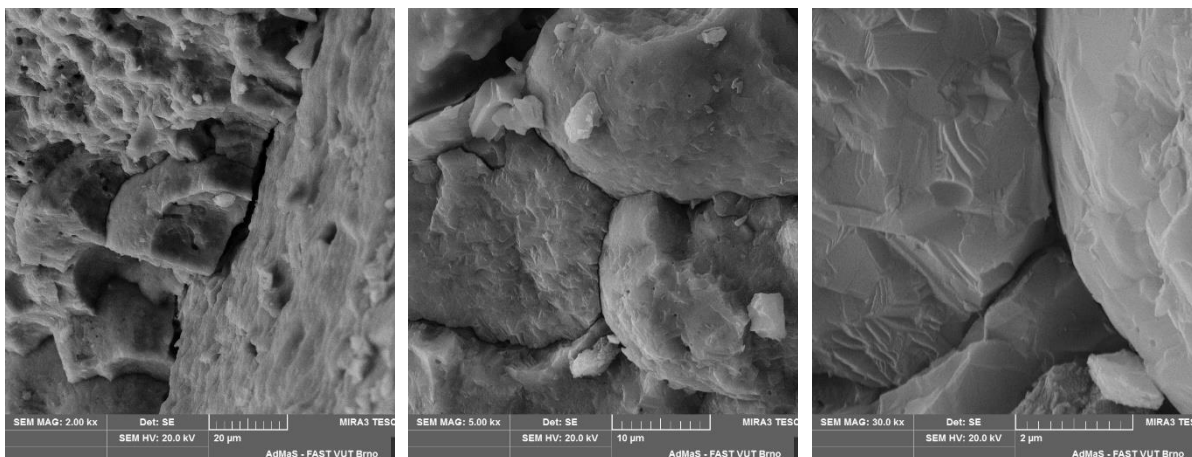


Obrázek 63 Závislost zdánlivé pórovitosti na obj. hmotnosti (výsledky hydrostatického vážení)

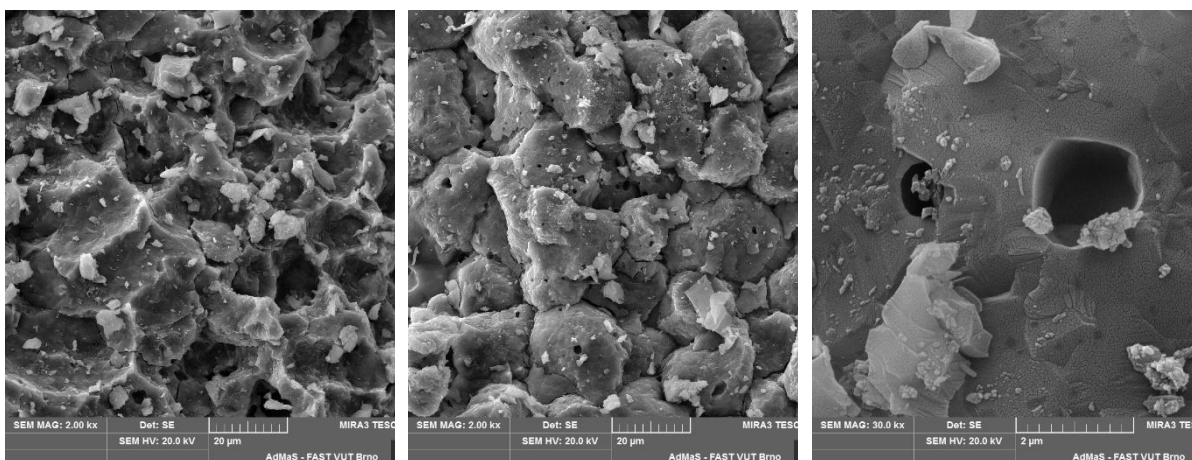
2.9.4 Vnitřní struktura materiálů

Pro popis vnitřní struktury materiálu byla použita elektronová rastrovací mikroskopie, pozorovány byly vzorky DOLL 1 podle receptury č.8 a DOLL 2 podle receptury č.10. Při elektronové rastrovací mikroskopii pozorujeme lomovou plochu vzorku při relativně velkém zvětšení. Všechny snímky REM se vyznačují tím, že na lomové ploše nelze zjistit žádné krystaly s typickými krystalovými plochami. Zrna, tvořící mikrostrukturu, mají vlivem povrchového napětí tendenci vytvářet kulové, někdy srostlé, sekundární útvary vzniklé taveniny (rentgenoamorfni fáze), která částečně přešla po ochlazení do skelného stavu. Zrna jsou spojena kontakty v podobě krčků, které poskytují výrobkům podle své četnosti pevnost a snižují pórovitost.

Podrobným studiem lze mezi vzorky zjistit rozdíly, přičemž je třeba uvést, že se jedná pouze o rozdíly v mikroblastech. Při zvětšení 600 x má pozorovaná plocha rozměr přibližně 170x170 μm a při větším zvětšení velikost pozorované plochy dále klesá.



Obrázek 64 Vnitřní struktura dinasu, receptura č.8



Obrázek 65 Vnitřní struktura dinasu, receptura č.10

2.10 Zhodnocení vývoje nové jakosti dinasu

Cílem celého vývoje bylo vylepšit užité vlastnosti žárovzdorného materiálu dinasu a prodloužit tak jeho životní cyklus. Byla navržena a ověřena technologie výroby dvou jakostí sklářského dinasu. Posuzovanými kritérii obou jakostí je dosažená zdánlivá pórovitost max. 16 %, objemová hmotnost materiálu nad $1900 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a pevnost v tlaku min. 70 MPa.

Celý vývoj započal testováním zahraničních i tuzemských hutných dinasů, následovalo studium dinasu po jeho vybourání z klenby sklářské pece. Byly tak prohloubeny vědomosti o degradaci materiálu zabudovaného do tepelného agregátu získané při studiu mikrostruktury dinasové tvarovky vybourané z koksárenské baterie [112]. Dalším krokem bylo stanovení vlivu granulometrie vstupních surovin, potažmo granulometrie pracovní hmoty pro výrobu dinasu. Jako optimální byla zvolena Andreassenova granulometrická křivka s koeficientem $\alpha=0,45$. Dalším vývojovým krokem bylo nalezení vhodné mikrosiliky, vhodného zdroje CaO a vhodného plastifikátoru. Na základě dosažených výsledků byly sestaveny pro další vývoj dvě nové receptury. Receptura s označením ZP13 a ZP17. Na těchto recepturách byl dále testován vliv

železitého mineralizátoru a jeho granulometrie na mineralogické složení a na pórovou strukturu při různých teplotách výpalu a při různé izotermické výdrži na maximální teplotě. Nakonec byly ověřeny užité charakteristiky optimalizovaných receptur za normálních i zvýšených teplot. Ověřována byla receptura ZP17, ZP13 a standard DSSG. Receptura ZP 13 byla při tomto ověřování ještě dále modifikována, Kapitola 2.9.

Deklarovaných parametrů, tedy pórovitosti, objemové hmotnosti a pevnosti v tlaku, bylo dosaženo v rámci provozní výroby hned u několika navržených receptur. Z pohledu potenciálního producenta takového materiálu je však nutné hodnotit nejen dosažené parametry, ale i náročnost celé technologie výroby, počínaje přípravou směsi, přes problematiku surové výroby a sušení výlisků, a konče výpalem zboží. Posouzením dosažených materiálových parametrů, v kontextu s vyhodnocením náročnosti technologie výroby dle optimalizovaných receptur, byly vybrány dvě receptury č.8 a č.10. Tyto receptury jsou deklarovány jako optimalizované jakosti DOLL 1 a DOLL 2.

Tabulka 26 Vybrané receptury a jejich sledované parametry

Receptura	Zdánlivá pórovitost	Objemová hmotnost	Pevnost v tlaku
č.8 (DOLL 1)	11,2 %	2004 kg.m ⁻³	116,0 MPa
č.10 (DOLL 2)	14,2 %	1956 kg.m ⁻³	78,1 MPa

Vzhledem k dosaženému stupni zhutnění a chemické čistotě obou receptur lze předpokládat velmi vysokou odolnost vůči korozi alkalickými parami, viz Kapitola 2.9.2. Hodnoty odolnosti proti abrazi u obou jakostí byly jedny z nejvyšších u posuzovaných receptur. Obě receptury byly provozně ověřeny a byly vytvořeny funkční vzorky těchto materiálů.

Tabulka 27 Materiálový list optimalizovaných jakostí dinasu

		DOLL -1	DOLL -2
Objemová hmotnost	kg.m ⁻³	1980	1930
Zdánlivá pórovitost	%	14	16
Pevnost v tlaku	MPa	100	70
Chemické složení			
	Al ₂ O ₃	%	0,5
	SiO ₂	%	97,0
	Fe ₂ O ₃	%	0,5
	CaO	%	1,0
Odolnost vůči deformaci v žáru – T _{0,5}	°C	1675	1675
Zbytkový křemen	%	0,5	0,5
Zdánlivá hustota	kg.m ⁻³	2310	2310
Tečení v tlaku Z ₅₋₂₅ 1500 °C/ 0.2 MPa	%	0,1	0,1
Maximální teplotní roztažnost	%	1,45	1,45

3 ZVYŠOVÁNÍ UŽITNÝCH VLASTNOSTÍ VYSOCEHLINITÝCH MATERIÁLŮ

Dále je popsán experimentální vývoj, kterého jsem se účastnila v rámci projektu TAČR [113]. Tento výzkumný projekt navázal v letech 2016-2020 na úspěšnou kooperaci s výrobcem žárovzdorné keramiky P-D Refractories CZ a.s., která proběhala v letech 2012-2017, viz Kapitola 2. Na rozdíl od předchozího úkolu, kdy šlo o optimalizaci technologie výroby pro specifické zadání zlepšení užitných vlastností dinasů, v tomto případě bylo hlavním cílem ověřit technologii briketace pro využití existujících zásob podsítných frakcí jílovců a jílo, které jsou v současnosti deponovány na haldách v areálu této firmy. Tyto jílovce jsou vhodné pro výrobu šamotového ostřiva kategorie A. Deponované podsítné frakce mají velikost zrna do 20 mm a nejsou proto vhodné pro výpal v šachtových pecích. Při jejich výpalu dochází k lokálním omezením prostupu vzduchu (tepla) pecí a výpal je nehomogenní. V krajních případech může dojít k natavení vsázky, ucpání pece a jejímu dočasnému vyřazení z provozu. Pro zpracování těchto podsítných frakcí jílovců byla hledána vhodná technologie přípravy větších kusů (cihel, palet nebo briket), které by byly pro výpal v šachtové peci vhodné. A výsledkem bylo pořízení briketačního lisu. V případě, že musíme podsítné frakce jílovců před výpalem jakkoli technologicky zpracovat, se v rámci tohoto kroku nabízí možnost úpravy jejich granulometrie, chemického složení, možnost přidavku lehciv apod. Jelikož společnost P-D Refractories CZ dodává na trh širokou škálu vysocehlinitých tvarových i netvarových výrobků pro jejichž výrobu potřebuje vysocehlinité ostřivo (Obsah $Al_2O_3 > 45\%$) byl vývoj zaměřen právě tímto směrem. Cílem bylo ověřit výrobní technologii a vyvinout novou recepturu pro přípravu vysocehlinitého ostřiva v šachtových pecích. Výsledky, které tento vývoj přinesl byly publikovány na odborných konferencích [137][138][139][129]

3.1 Studium zahraničních průmyslově využívaných vysocehlinitých ostřiv

Mezi vysocehlinitá ostřiva patří také ostřiva mullitová. Abychom měli povědomí o tom, jaké materiály jsou na trhu dostupné a kam vývoj nového vysocehlinitého ostřiva má směřovat, byl proveden průzkum na trhu dostupných mullitových ostřiv. Tato ostřiva jsou vyráběna a dodávána ve třech zásadně odlišných kvalitách, stejně jako mullitové kameny.

- **Sintrovaný (spékaný) mullit** – dodáván ve velmi různých kvalitách
- **Tavený mullit** - vyráběný za pomoci elektrického oblouku, poměrně čistý
- **Chemický mullit** - vysoce čistý mullit pro aplikace v elektrotechnice a pro speciální aplikace

Pro žárovzdorné aplikace se používají první dva typy. Základním parametrem je teplotní stabilita, tj. minimální změny v žáru definované minimálními dodatečnými změnami při

opětovném tepelném zatížení, a chemickým složením nad 45 % Al₂O₃, při obsahu mullitu nad cca 50 % (není dáno normou).

Hlavními dodavateli mullitových ostřiv jsou:

Maďarsko: Motim WFM – tavený mullit

Německo: Nabaltec AG - mullit SYMULOX M72 a mullitkorund NABALOX K85

Čína: Shanxi Yangquan Rulaishan Metallurgy Industry Co., Ltd. - jakosti M47, M60
 Shanxi minerals Co. – sintrované a tavené mullitové ostřivo
 Cofermin Rohstoffe GmbH & Co. KG - jakosti CMP RM60, CMP RM70, CM RM 45, CHINA M47

USA: Imerys Refractory Minerals USA, Inc. - MULCOA 45, MULCOA 47, MULCOA 70
 CE Minerals

Španělsko: Arciresa Arcillas Refractarias S.A - jakost Chamotte 44/46, ostřivo Mulpeser

Francie: AGS - největší evropský dodavatel žárovzdorných surovin s různým obsahem Al₂O₃, součást koncernu Imerys (USA)

V rámci přípravných a rešeršních prací bylo testováno a analyzováno 8 vzorků zahraničních ostřiv. Pozornost byla věnována zejména jejich mineralogickému a chemickému složení a distribuci velikosti pórů. Seznam testovaných vzorků mullitových ostřiv:

1. Mulcoa 45
2. Mulcoa 47
3. Chamotte 44/46
4. CMP RM45
5. China M47
6. Shanxi M47
7. Shanxi M60
8. Mulcoa 70

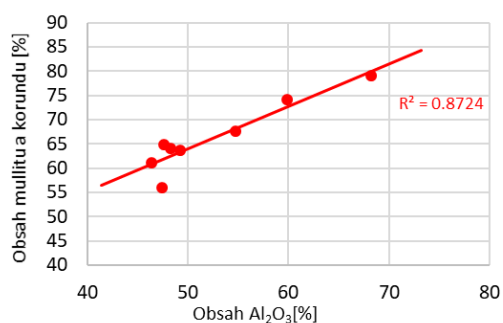
3.1.1 Mineralogické složení

Mineralogické (fázové) složení bylo stanoveno metodou práškové XRD, viz Tabulka 28. Data byla převzata z průběžné zprávy TAČR [145].

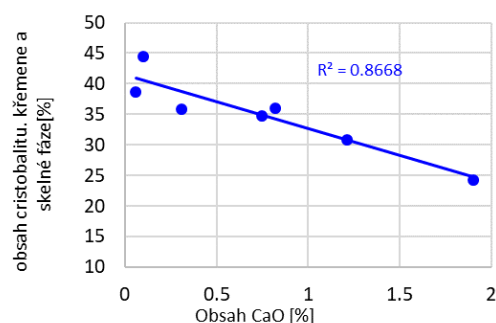
Tabulka 28 Naměřený obsah minerálů v zahraničních ostřivech

	Obsah Al ₂ O ₃	Obsah CaO	Obsah mullitu a korundu	Obsah cristobalitu, křemene a skelné fáze
Ostřivo	[%]	[%]	[%]	[%]
Chamotte 44/46	47.38	0.1	56.0	44.4
Shanxi 47	46.4	0.06	61.2	38.6
Mulcoa 47	49.26	0.82	63.7	36,0
China M47	48.27	0.31	64.1	35.9
Mulcoa 45	47.63	0.75	64.9	34.8
CMP RM45	54.75	1.21	67.6	30.8
Shanxi 60	59.9	1.9	74.2	24.3
Mulcoa70	68.25	0.12	79.1	20.1

Obsah mullitu v zahraničních ostřivech se pohyboval mezi 56 % a 79 %, podle uvedené jakostní třídy. Nejmenší obsah mullitu byl identifikován u vzorku Chamotte 44/46, nejvyšší obsah mullitu byl naměřen u ostřiva Mulcoa70. V obou případech obsah mullitu překračoval hodnotu deklarovanou výrobcem. Závislost obsahu mullitu na obsahu oxidu hlinitého viz Obrázek 66. Dále je zobrazena závislost obsahu cristobalitu, křemene a skelné fáze na obsahu CaO, viz Obrázek 67, ze které je vyjmuto ostřivo Chamotte 44/46.



Obrázek 66 Obsah mullitu a korundu v závislosti na obsahu Al_2O_3



Obrázek 67 Závislost obsahu cristobalitu křemene a skelné fáze na CaO

3.1.2 Pórová struktura

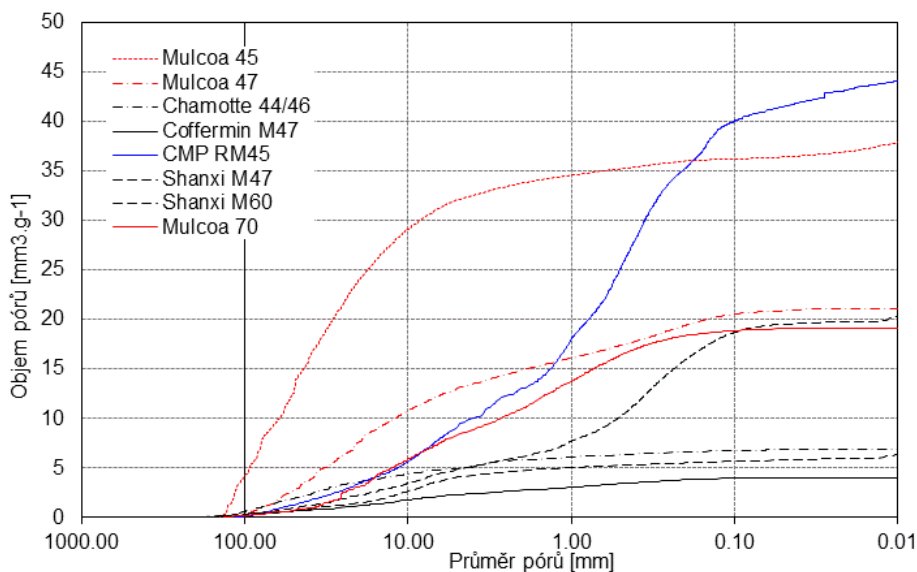
Zdánlivá pórovitost vzorků byla stanovena metodou hydrostatického vážení a metodou vysokotlaké rtuťové porozimetrie. Nejvyšší zdánlivou pórovitost má vzorek CMP RM45, dosahuje hodnoty 11 %. Zdánlivá porozita vzorků MULCOA 45, MULCOA 47, Shanxi M47 a MULCOA 70 je kolem 5 %, a u vzorků Arciresa, Cofferrin a Shanxi M60 kolem 1 %, viz Tabulka 29.

Tabulka 29 Charakteristiky ostřiv stanovené pomocí vysokotlaké rtuťové porozimetrie

	Cofferrin M47	Shanxi 47	Shanxi 60	CMP RM45	Chamotte 44/46	Mulcoa 45	Mulcoa 47	Mulcoa 70
Měrný objem pórů [$mm^3 \cdot g^{-1}$]	4,049	20,367	6,473	44,2	6,845	37,99	21,12	19,05
Měrný povrch pórů [$m^2 \cdot g^{-1}$]	0,019	0,461	0,221	0,924	0,017	0,44	0,12	0,08
Průměrná velikost póru [μm]	8,563	0,299	8,018	0,537	39,955	87,02	19,72	26,41
Zdánlivá pórovitost [%]	1,1	5,0	1,7	10,8	1,7	9,62	5,30	5,49
Zdánlivá pórovitost *[%]	0,58	4,00	1,60	9,00	2,13	9,14	3,87	4,00
Objemová hmotnost [$g \cdot cm^{-3}$]	2,638	2,470	2,589	2,450	2,446	2,53	2,51	2,88
Zdánlivá hustota [$g \cdot cm^{-3}$]	2,666	2,601	2,733	2,781	2,488	2,70	2,65	3,05

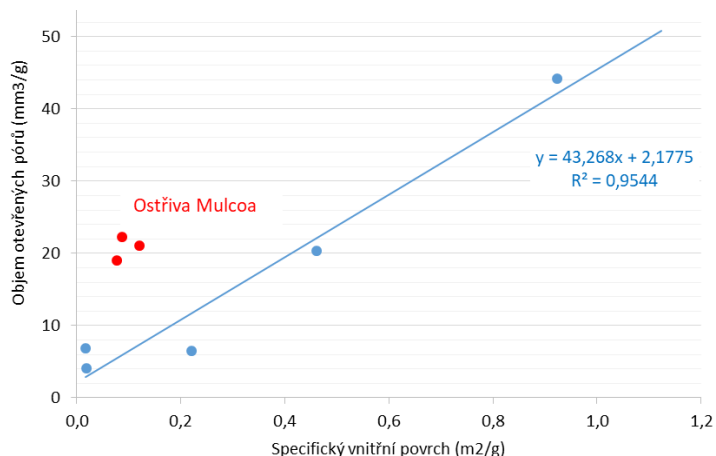
*stanoveno metodou hydrostatického vážení

Vyšší obsah otevřených pórů průměru nad 10 μm u ostřiv MULCOA vytváří podmínky pro korozi materiálu v kontaktu s korozivním médiem. U ostřiva Cofferrin M47 a Shanxi M60 je rovněž přítomno vyšší procentuální zastoupení velkých otevřených pórů, celková zdánlivá pórovitost je ovšem znatelně nižší. Ostřivo Arciresa obsahuje pouze 7 % otevřených pórů pod 1 μm . Ostřiva CMP a Shanxi M47 obsahují do 15 % otevřených pórů nad 10 μm , u těchto ostřiv je výrazná převaha pórů do 1 μm oproti ostatním ostřivům, viz Obrázek 68.



Obrázek 68 Distribuce velikosti pórů

U ostřiv MULCOA je oproti ostatním ostřivům výrazně posunut poměr mezi naměřenou hodnotou specifického vnitřního povrchu a celkovým objemem otevřených pórů. Ostřiva MULCOA obsahují především kapiláry kruhového tvaru. U ostatních ostřiv je potom ve struktuře pravděpodobný výskyt většího množství mikrotrhlin.



Obrázek 69 Měrný objem pórů v závislosti na jejich vnitřním povrchu

3.2 Studium dostupných jíľů, jílovců a kaolínů

Testovány byly tuzemské kaolíny, jíly a jílovce a ukrajinské kaolíny. Z českých surovin to byl sedlecký kaolín Sedlec Ia, DS1, B1, KDG, různě dlouho odleželé podsítné frakce jílovce z Vyšehořovic, W-super a jíľ FIA z lokality Březinka. Dále byly testovány kaolíny ukrajinské proveniencie KN83 a GP3 od společnosti SOKA. Některé z těchto surovin byly již studovány [114][148], některé jsou zcela nové.

DS1 - kaolín s velmi vysokým obsahem K_2O , Lokalita Chlumčany

KDG - kaolín s velmi nízkým obsahem K_2O , Na_2O a Fe_2O_3

B1 - kaolinitický jíľ s velmi nízkou teplotou slinutí

Sedlec Ia - kaolín standardní jakosti – světový standard

KN83 - kaolín s vyšším obsahem Al_2O_3 a s nízkým obsahem K_2O , Na_2O a Fe_2O_3

GP3 - kaolín s vyšším obsahem Al_2O_3 a s nízkým obsahem K_2O , Na_2O a Fe_2O_3

W-super podsítné čerstvé - podsítné z třídění jílovce W-super při zpracování na výpal v šachtové peci.

W-super podsítné milíř - podsítné z třídění jílovce W-super při zpracování na výpal v šachtové peci, stáří cca 5 let.

W-super podsítné odleželé - podsítné z třídění jílovce W-super při zpracování na výpal v šachtové peci, stáří cca 10 let.

Tabulka 30 Chemické složení jílových surovin

Surovina	Z.Ž. [%]	Al_2O_3 [%]	SiO_2 [%]	Fe_2O_3 [%]	TiO_2 [%]	CaO [%]	MgO [%]	Na_2O [%]	K_2O [%]
W-super	-14,24	42,15	53,19	1,03	1,68	0,38	0,17	0,45	0,85
KN-83	-13,47	43,53	53,57	0,43	1,5	0,29	0,07	0,15	0,36
GP3	-13,15	42,04	54,86	0,87	0,81	0,24	0,23	0,28	0,57
DS1	-12,46	37,93	56,49	0,61	0,68	0,12	0,24	0,1	3,53
Sedlec Ia		41,72	54,52	1,15	0,3	0,71	0,24	0,05	1,21

3.2.1 Podsítné frakce jílovce W-super

Tato část práce byla řešena v rámci projektu TAČR [146] a v rámci odborných publikací. V rámci experimentu byly testovány tři podsítné frakce tohoto jílu, který vzniká při třídění jílu a jílovců před jejich výpalem v šachtových pecích. Maximální zrno podsítných podílů je 20 mm, jedná se tedy o materiál příliš jemný na to, aby mohl být pálen v šachtové peci, a proto je před vlastním výpalem ze suroviny separován. Podsítné frakce jsou na haldách uloženy různě dlouho. Dva druhy podsítných frakcí jílovce stáří 5 a 10 let a jeden druh jílovce je čerstvý, ten byl zpracováván několik měsíců po jeho odtřídění před šachtovou pecí.

Označení zkoušených podsítných jílu:

Č - jíl W-super podsítné čerstvé (odležení 5-7 měsíců)

M - jíl W-super podsítné milíře (odležení 5 let)

O - jíl W-super podsítné odleželé (odležení 10 let)

Chemické složení je stejné u všech sledovaných vzorků jílu W-super, jíl se vyznačuje velmi vysokým obsahem Al_2O_3 , nízkým obsahem železa a alkálií. Jíl W-super obsahuje minerál kaolinit a velmi malé množství nízkoteplotního křemene.

3.2.1.1 Technologické vlastnosti

Sledována byla celková délková změna sušením a pálením, nasákavost, zdánlivá pórovitost, objemová hmotnost, optimální vlhkost pracovní hmoty, pórová struktura materiálu a také jeho vnitřní struktura.

Tabulka 31 Slínavost W-super čerstvé, milíř a odleželé

W-super-čerstvé		1000 °C	1100 °C	1200 °C	1300 °C	1400 °C	1500 °C
w =28 %	DC [%]	8,2	9,7	13,9	14,9	16,5	17,1
	NV [%]	20,9	17,6	10,9	7,5	4,2	1,2
	ZP [%]	36,2	32,4	22,9	17,1	10,1	3,0
	OH [kg.m ⁻³]	1733	1838	2097	2277	2415	2491
W-super-milíř		1000 °C	1100 °C	1200 °C	1300 °C	1400 °C	1500 °C
w =29,3 %	DC [%]	8,0	9,7	12,8	14,5	16,0	16,8
	NV [%]	22,5	19,4	12,2	8,4	4,7	0,7
	ZP [%]	38,0	34,5	24,9	18,8	11,2	1,7
	OH [kg.m ⁻³]	1688	1781	2043	2233	2389	2475
W-super-odleželé		1000 °C	1100 °C	1200 °C	1300 °C	1400 °C	1500 °C
w =31,9 %	DC [%]	8,3	10,2	14,0	16,1	17,5	17,4
	NV [%]	24,5	19,7	11,6	7,5	2,9	0,6
	ZP [%]	40,1	34,9	24,1	17,0	7,0	1,4
	OH [kg.m ⁻³]	1637	1774	2080	2269	2416	2398

Legenda: w-vlhkost plastického těsta, DC-celkové smrštění sušením a pálením, NV-nasákavost, ZP-zdánlivá pórovitost, OH-objemová hmotnost po výpalu

Rostlý jílovec W-super bez dalších technologických úprav vykazuje po výpalu nad 1300 °C kvalitu lupku A111, tj. zdánlivá pórovitost pod 4 %. Při rozmělnění materiálů dochází ke zvýšení teploty slinutí až o 200 °C. Podsítné frakce můžeme za rozmělněný materiál považovat. Teplota slinutí je také ovlivněná dobou odležení, při kterém vlivem povětrnosti dochází k degradaci kaolinitu, která se projeví rozlámáním jeho vrstev a tím dojde ke zvýšení obsahu pórů v jílu již před jeho výpalem.

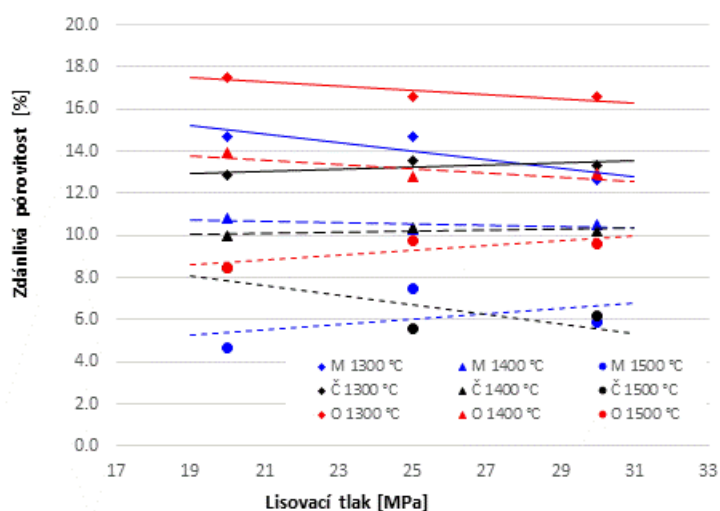
Teplota slinutí u jílovce W-super závisí na jejím aktuálním stavu, tj. zda je v podobně rostlého jílovce či pomletého jílu. Vliv granulometrie se projevuje především proto, že se z hlediska obsahu nežádoucích oxidů jedná o velmi čistou surovinu. Při vyšším obsahu tavících oxidů, jako je tomu například u jílu Fia z lokality Březinka, se úprava jílovce na jíl již tak výrazně neprojevuje a na teplotu slinutí nemá vliv.

Při testování podsítných frakcí W-super byla před homogenizací do suroviny přidávána voda tak, aby výsledná vlhkost pracovní hmoty byla 8,5 %. Surovina byla pro odležení ponechána v klidu po 5 dní. Homogenizace pracovní hmoty následně probíhala v kolovém mísiči po dobu 4 minut. Chování jílu W-super při lisování, sušení a výpalu bylo sledováno na zkušebních tělesech připravených suchým lisováním v ocelové formě průměru 40 mm, výška vzorku se pohybovala od 10 mm do 13 mm, v závislosti na použitém jílu a lisovacím tlaku. Byl zvolen lisovací tlak 20, 25 a 30 MPa.



Obrázek 70 Zkušební tělesa po vysušení

Po vytvoření byly vzorky vysušeny v laboratorní sušárně a následně byly vypáleny v laboratorní superkanthalové peci na teplotu 1300 °C, 1400 °C a 1500 °C, s izotermickou výdrží 4 hodiny na maximální teplotě.



Obrázek 71 Vliv lisovacího tlaku na zdánlivou pórovitost vypáleného ostřiva z podsítných podílů jílovce

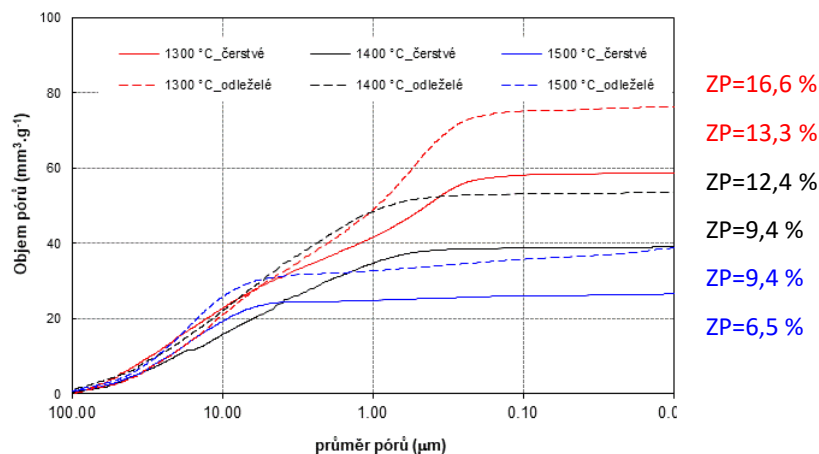
Na zdánlivou pórovitost jílu po výpalu má zásadní vliv teplota, míra odležení jílu a lisovací tlak. Z těchto sledovaných parametrů pórovitost nejméně ovlivňuje lisovací tlak.

3.2.1.2 Pórová struktura

Při studiu pórové struktury jsme se zaměřili na rozdíly mezi čerstvým a odleželým jílem W-super a předpokládáme, že křivka distribuce velikosti pórů jílu mírně leží mezi těmito dvěma jíly. Pórová struktura byla posuzována u všech tří teplot výpalu.

Tabulka 32 Charakteristiky ostřiva stanovené vysokotlakou rtuťovou porozimetrií

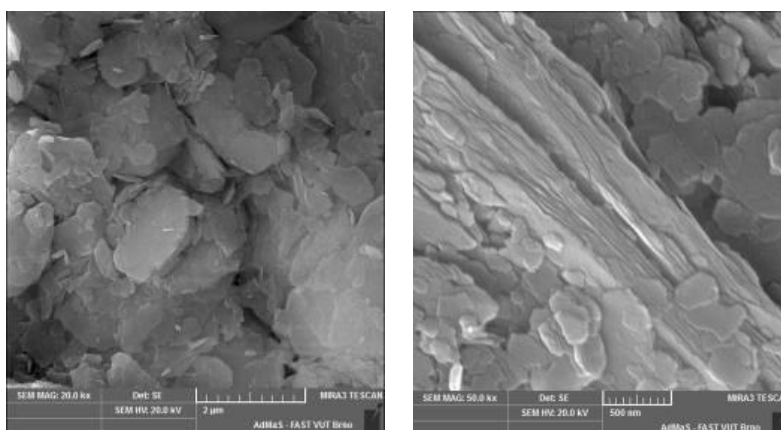
	1300 °C čerstvé	1400 °C čerstvé	1500 °C čerstvé	1300 °C odleželé	1400 °C odleželé	1500 °C odleželé
Měrný objem pórů [mm ³ .g ⁻¹]	58,560	39,117	26,635	76,348	53,528	38,876
Měrný povrch pórů [m ² .g ⁻¹]	0,236	0,120	0,167	0,474	0,134	0,658
Průměrná velikost póru [μm]	10,988	4,831	16,121	15,540	10,300	17,194
Zdánlivá pórovitost [%]	13,3	9,4	6,5	16,6	12,4	9,4
Objemová hmotnost [g.cm ⁻³]	2,27	2,41	2,42	2,18	2,32	2,41
Zdánlivá hustota [g.cm ⁻³]	2,62	2,66	2,59	2,61	2,65	2,66



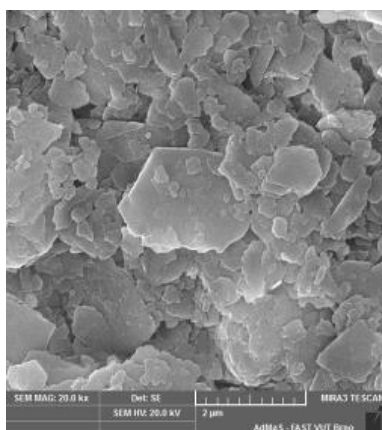
Obrázek 72 Vliv teploty výpalu a odležení jílu na pórovou strukturu vypáleného jílu
 Odležení jílu má na pórovou strukturu vypáleného jílu negativní vliv, zvyšuje obsah pórů průměru 5–50 μm. Distribuce velikosti pórů je u zkoušených jíků podobná, ale liší se objemem pórů právě v tomto intervalu. Odležení suroviny (podsítných podílů jílu W-super) má negativní vliv na hutnost jílu po výpalu, protože tato surovina má po odležení nižší objemovou hmotnost, vyšší pórovitost a větší průměrnou velikost pórů.

3.2.1.3 Vnitřní struktura jílovce před výpalem

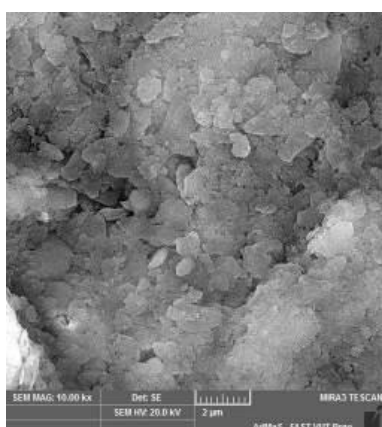
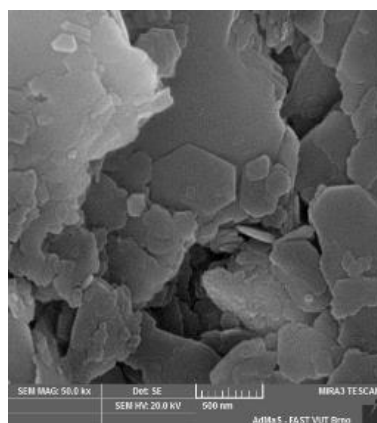
Jíl W-super obsahuje vrstevnatý minerál kaolinit. Pokud necháme natěžený jíl, který již propadl sítím velikosti oka 20 mm, ležet na skládce několik let, dochází vlivem povětrnosti k degradaci kaolinitu, která se projeví rozlámáním jeho vrstev a tím ke zvýšení obsahu pórů v jílu již před jeho výpalem. Odležením dochází k jakémusi nakypření vnitřní struktury jílu. To je následně důvodem jeho nižší hutnosti a pórovitosti po výpalu. Uvedeny jsou snímky pořízené při zvětšení 20 000x a 50 000 x. Jak znázorňuje Obrázek 73, vrstevnatý minerál kaolinit tvoří destičky, jejichž velikost je ze tří sledovaných jíků největší u čerstvých podsítných frakcí jílovce W-super. Oproti tomu, Obrázek 75 znázorňuje morfologii odleženého jílu. Destičky kaolinitu jsou velikosti do 1 μm, destičky nemají ostré okraje a struktura je „nakypřená“.



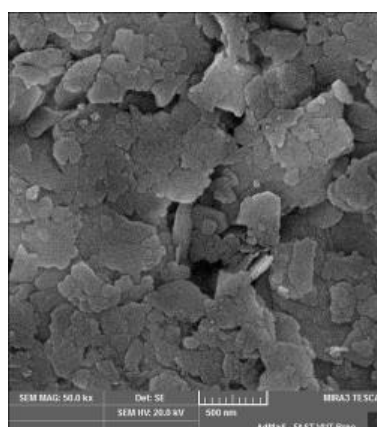
Obrázek 73 Morfologie kaolinitu v jílu W-super čerstvé



Obrázek 74 Morfologie kaolinitu v jílu W-super milíře



Obrázek 75 Morfologie kaolinitu v jílu W-super odleželé



Jak ukazuje Tabulka 31, Tabulka 32 a Obrázek 71 z podsítných frakcí jílovce W-super je možné vyrobit šamotové ostřívo jakosti A112 – z čerstvých podsítných frakcí jílovce W-super a kvalitu A113 z frakcí odleželých, dle ČSN 721300, viz Tabulka 38.

3.2.2 Jíl FIA

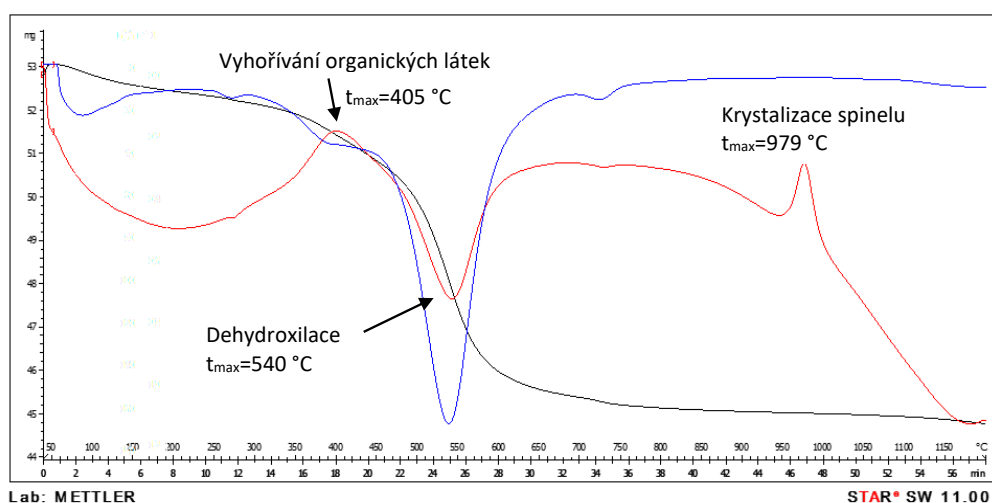
Jedná se o podsítné frakce žárovzdorného jílu BVP, který je na závodě v Březině používán jako surovina pro výrobu lupku B253. K dispozici přímo ve výrobním závodě Březina je téměř 180 tisíc tun tohoto jílu a v lokalitě na Hřebči dalších cca 300 tisíc tun. Pokud by se podařilo tuto surovinu využít pro přípravu vysocehlinitého materiálu, byly by k dispozici zásoby suroviny na několik desítek let. Technologické parametry tohoto jílu byly posuzovány v rámci [114][134][147].

Tabulka 33 Chemické složení jílu FIA

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	ZŽ
FIA	53,93	41,17	1,77	1,48	0,22	0,25	0,61	0,23	-16,35

Chování jílu FIA při výpalu popisují výstupy diferenčně termické analýzy. Při cca 405 °C dochází k vyhořívání organických látek a při teplotě 540 °C dochází k dehydroxylaci vzorku, která je

doprovázena jeho smršťováním. Při teplotě 979 °C dochází ke krystalizaci spinelu. Výpočtem bylo také zjištěno, že surovina obsahuje 67,8 % kaolinitu ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), a že ztráta žiháním činí 15,2 %.



Obrázek 76 Diferenčně termická analýza jílu FIA, Legenda: TG – černá křivka, DTA – červená křivka, DTG – modrá křivka

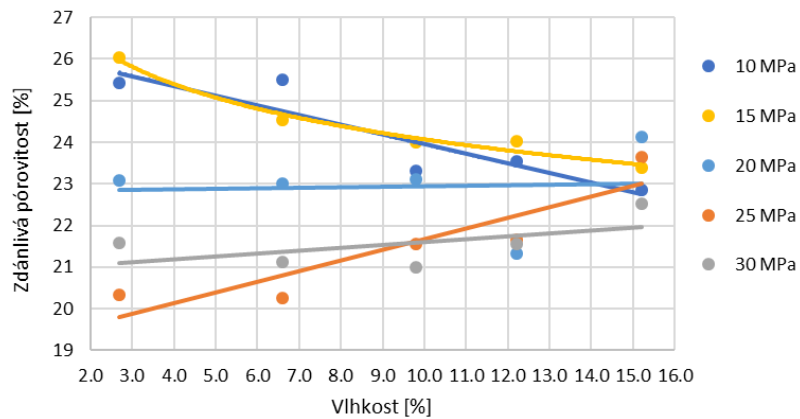
Za účelem zjištění optimální lisovací vlhkosti a optimálního lisovacího tlaku jílu FIA byly připraveny zkušební vzorky z pracovních hmot různé vlhkosti lisovacím tlakem 10, 15, 20, 25 a 30 MPa. Vzorky byly lisovány na hydraulickém lise do ocelové formy průměru 40 mm. Výška vzorků byla 15-20 mm, viz Obrázek 77. Vzorky byly vypalovány na 1250 °C, 1350 °C a 1450 °C s izotermickou výdrží 4 hodiny v laboratorní elektrické peci.



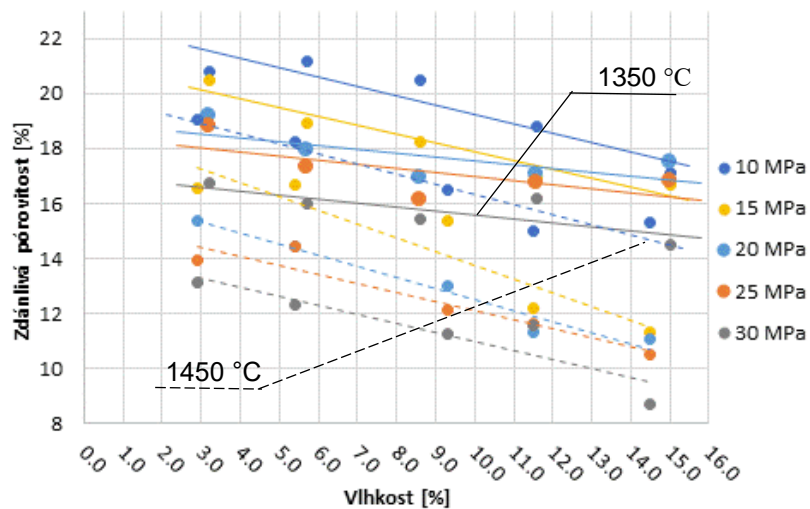
Obrázek 77 Ukázka odlisovaných vzorků

3.2.2.1 Technologické vlastnosti

Obrázek 79 potvrzuje, že na pórovitost vypáleného jílu má největší vliv teplota výpalu. Zároveň se ukazuje, že pórovitost výrazně ovlivňuje vlhkost pracovní hmoty. Je zřejmé, že pórovitost neklesá s vlhkostí pracovní hmoty lineárně v celém intervalu, ale pouze do určité, optimální lisovací vlhkosti. Teplota 1250 °C není pro výpal lupku dostatečná, zdánlivá pórovitost lupku byla po výpalu 22-25 %, viz Obrázek 78.



Obrázek 78 Vliv vlhkosti a lisovacího tlaku na zdánlivou pórovitost po výpalu (1250 °C)

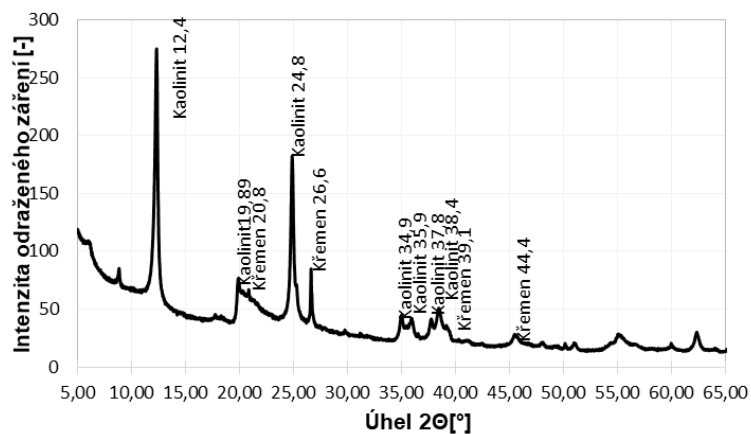


Obrázek 79 Vliv lisovacího tlaku, vlhkosti a teploty výpalu na zdánlivou pórovitost materiálu

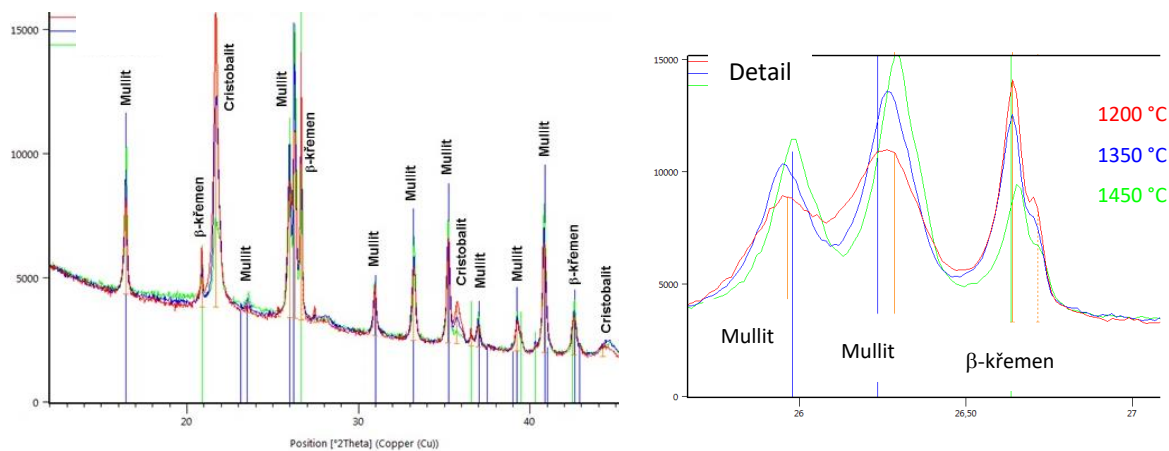
Jak ukazuje obrázek výše, byla testována lisovací vlhkost od 2,5 do 15 %. Při vlhkostech 2,5 a 6,5 % je vliv lisovacího tlaku na zhutnění materiálu největší, při vlhkosti 15 % již lisovací tlak hutnost ovlivňuje méně. Při této vlhkosti je základním parametrem ovlivňujícím zdánlivou pórovitost právě vlhkost pracovní hmoty. Vlhkost 14-15 % byla stanovena jako optimální, vzhledem ke zpracovatelnosti a výsledné zdánlivé pórovitosti lupku po výpalu.

3.2.2.2 Mineralogické složení

Jíl FIA obsahuje kaolinit, křemen a slídu, po výpalu byl v materiálu identifikován mullit, cristobalit a nízkoteplotní křemen. Nebyla provedena kvantitativní analýza obsahu jednotlivých minerálů, ale podle intenzity charakteristických difrakčních linií mullitu a křemene můžeme konstatovat, že obsah nízkoteplotního křemene s vypalovací teplotou klesá, zatímco obsah mullitu roste, viz Obrázek 81. Vliv lisovacího tlaku na změnu mineralogie se neprojevil.

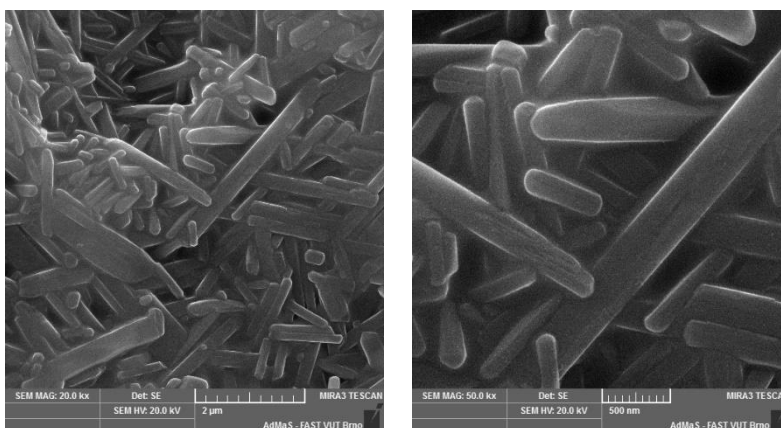


Obrázek 80 Mineralogické složení jílu FIA před výpalem



Obrázek 81 Mineralogické složení jílu FIA po výpalu, lisovací tlak 20 MPa, v detailu vliv teploty

Přítomnost mullitu byla potvrzena také elektronovou rastrovací mikroskopií po výpalu na 1450 °C.



FIA 1450 °C, zvětšeno 20 000x FIA 1450 °C, zvětšeno 50 000x

Obrázek 82 Habitus krystalů mullitu v jílu FIA po výpalu 1450 °C

Na snímcích můžeme pozorovat dobře vyvinuté krystaly mullitu délky do 3 µm.

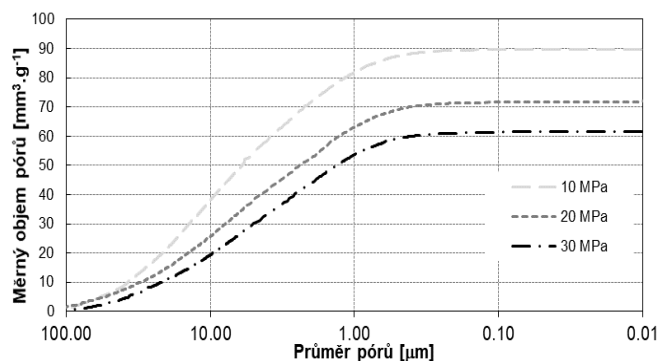
3.2.2.3 Pórová struktura

Vliv lisovacího tlaku na zdánlivou pórovitost páleného lupku, u všech vypalovacích teplot, potvrdila vysokotlaká rtuťová porozimetrie. S lisovacím tlakem se snižuje zdánlivá pórovitost a zmenšuje se průměrná velikost pórů. Maximální hutnosti bylo dosaženo po výpalu na 1450 °C, při lisovacím tlaku 30 MPa a to 7,2 %.

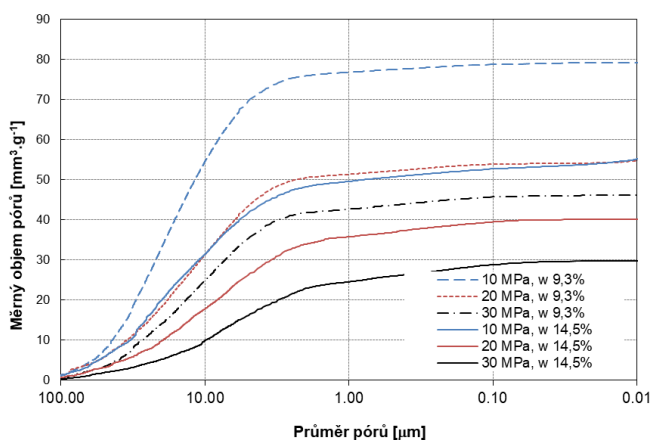
Tabulka 34 Charakteristiky vypáleného jílu FIA

Teplota výpalu	[°C]	1250			1350		
Vlhkost	[%]	8.6			9.8		
Lisovací tlak	[MPa]	10	20	30	10	20	30
Průměrná velikost pórů	[μm]	10,396	8,588	4,692	0,344	0,327	0,324
Zdánlivá pórovitost	[%]	22,2	16,0	14,2	22,6	22,7	19,3
Teplota výpalu	[°C]	1450					
Vlhkost	[%]	9,3			14,5		
Lisovací tlak	[MPa]	10	20	30	10	20	30
Průměrná velikost pórů	[μm]	18,604	10,577	7,026	27,453	6,590	8,511
Zdánlivá pórovitost	[%]	17,5	12,8	10,9	12,9	9,5	7,2

Vliv lisovacího tlaku na distribuci velikosti pórů je dobře pozorovatelný při všech teplotách výpalu. Vzorek, lisovaný tlakem 10 MPa, obsahuje větší množství pórů s průměrem větším než 0,8 μm, než vzorky lisované vyššími tlaky 20 MPa a 30 MPa, viz Obrázek 83.



Obrázek 83 Distribuce velikosti pórů vzorků lisovaných při vlhkosti 8,6 % (1250 °C)



Obrázek 84 Distribuce velikosti pórů ve vzorcích vypálených na 1450 °C (w=9,3 % a 14,5 %)

Při výpalu na teplotu 1450 °C má téměř totožnou distribuci velikosti pórů i hodnotu zdánlivé pórovitosti vzorek, který byl lisován tlakem 10 MPa, ze směsi o vlhkosti 14,5 %, jako vzorek, lisovaný tlakem 20 MPa, ze směsi o vlhkosti 9,3 %. Při lisovacím tlaku 10 MPa obsahoval vzorek lisovaný ze směsi o vlhkosti 9,3 % výrazně větší obsah pórů v rozmezí od 7 do 40 μm, viz Obrázek 84.

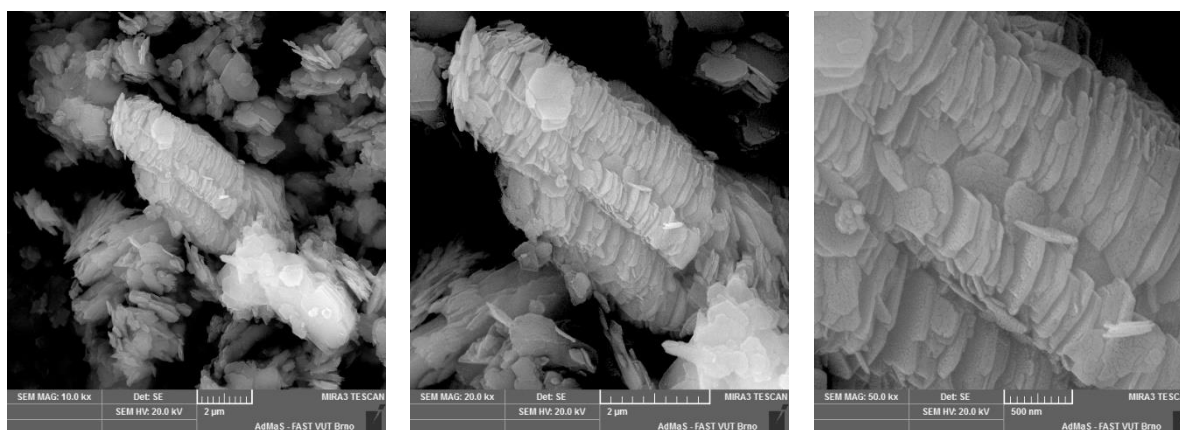
Vzhledem k chemickému a mineralogickému složení jílu FIA, je možné tento jíl pro výrobu šamotového ostřiva použít. Jíl FIA je optimální lisovat při vlhkosti 14-15 % a je vhodné použít lisovacího tlaku minimálně 20 MPa, optimální teplota výpalu je 1450 °C. Za těchto podmínek jsme schopni vyrobit lupek jakosti B252 nebo B253, dle ČSN 721300, viz Tabulka 38.

3.2.3 Kaolín GP3

Nízkoalkalický kaolín z Ukrajiny s vysokým obsahem kaolinitu, s vysokou bělostí, dodaný jako plavený, s vlhkostí cca 13 %. Mineralogické složení: kaolinit 89,7 %, illit 4,7 %, anatas 0,7 %, křemen 4,3 %, živce (plagioklas) 0,6 % a živce (alkalické) 0 % [145].

Tabulka 35 Parametry slínivosti kaolínu GP3

GP3		1000 °C	1100 °C	1200 °C	1300 °C	1400 °C	1500 °C
w =43.1 %	DC [%]	9,3	10,3	14,7	18,6	19,6	22,0
	NV [%]	33,1	30,9	17,4	9,4	4,8	0,6
	ZP [%]	47,4	45,7	31,4	20,4	11,4	1,5
	OH [kg.m ⁻³]	1433	1478	1803	2175	2373	2520



Obrázek 85 Morfologie kaolínu GP3

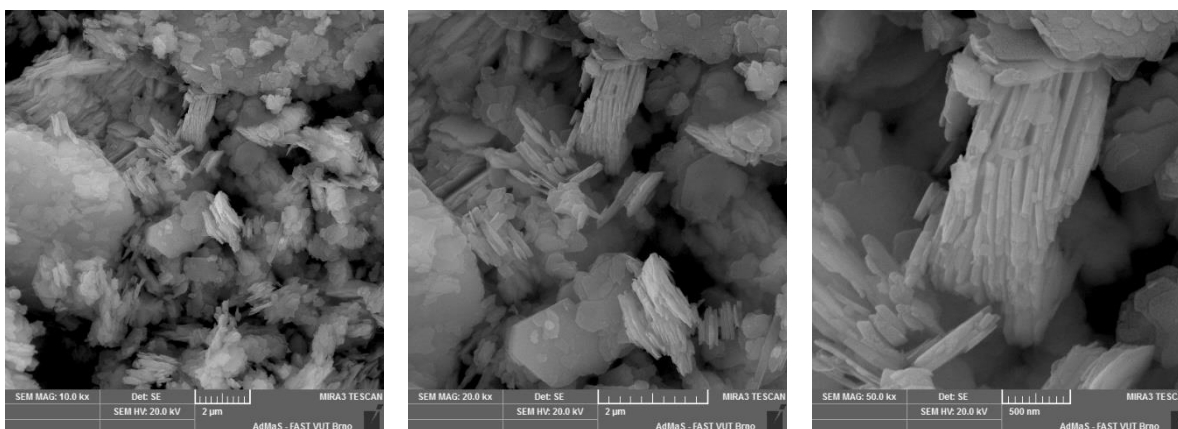
Názornou představu o mikrostruktuře kaolínu GP3 dávají mikroskopické snímky z REM. Jsou na nich viditelné uspořádané sloupečky řádově desítek vrstev destiček kaolinitu. Je patrné zřetelné rozvolnění mikrostruktury, která obsahuje velký počet těchto uspořádaných sestav, tzv. "harmonik". Převažuje šestiúhelníkový tvar destiček o velikosti kolem 1 μm, za přítomnosti malého množství destiček velikosti cca 0,2 μm.

3.2.4 Kaolín KN83

Jedná se o nízkoalkalický kaolín z Ukrajiny s vysokým obsahem kaolinitu, s vysokou bělostí, dodaný plavený, s vlhkostí cca 13 %. Mineralogické složení: kaolinit 93,3 %, illit 4,1 %, anatas 0,8 %, křemen 1,8 %, živce (plagioklas a alkalické) 0 % [145].

Tabulka 36 Slínavost kaolínu KN83

KN83		1000 °C	1100 °C	1200 °C	1300 °C	1400 °C	1500 °C
w =46,9 %	DC [%]	9,3	10,3	13,5	19,9	22,3	24,7
	NV [%]	37,4	36,1	27,0	9,9	3,1	0,6
	ZP [%]	50,3	49,6	42,6	21,5	7,6	1,6
	OH [kg.m ⁻³]	1346	1373	1578	2168	2456	2598



Obrázek 86 Morfologie kaolínu KN83

Mikroskopické snímky z REM kaolínu KN83 zobrazují sloupečky jednotek až desítek vrstev šestiúhelníkových destiček, které jsou zde v těsném kontaktu. Sloupečky šestiúhelníkových destiček velikosti cca 2 µm jsou všesměrně vzájemně pootočený. Přitomno je významné množství sloupečků velikosti menší, než 1 µm a malé množství jednotlivých destiček velikosti cca 0,2 µm lze rovněž rozeznat.

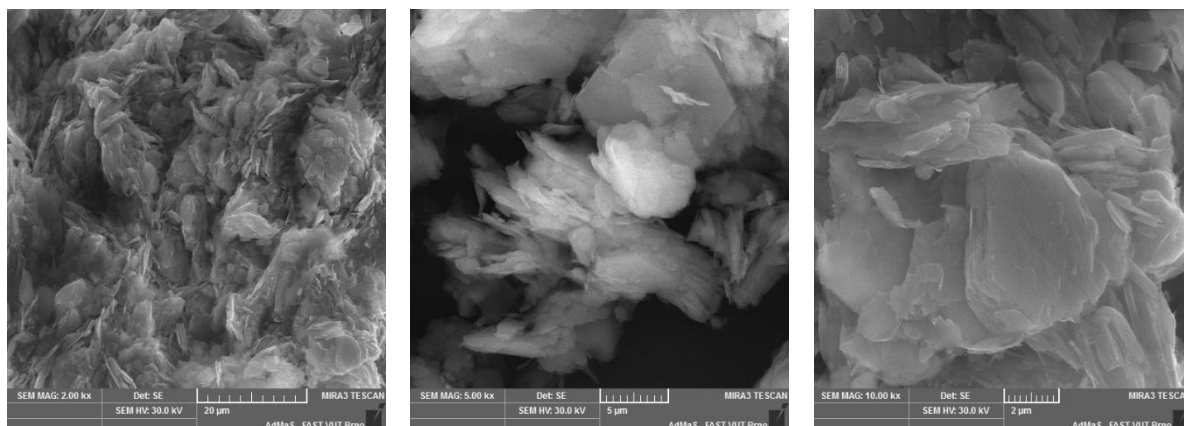
3.2.5 Kaolín DS1

Jedná se o kaolín z lokality Horní Bříza s vyšším obsahem kaolinitu, dodaný po plavení, s vlhkostí cca 12 %. Mineralogické složení: kaolinit 69,9 %, illit 6,2 %, anatas 0,6 %, křemen 10,8 %, živce (plagioklas) 0,1 % a živce (alkalické) 12,4 % [145].

Tabulka 37 Slínavost kaolínu DS1

DS1		1000 °C	1100 °C	1200 °C	1300 °C	1400 °C	1500 °C
w =38,4%	DC [%]	7,5	8,8	15,3	19,1	18,8	16,1
	NV [%]	31,0	24,3	9,8	0,2	0,2	1,0
	ZP [%]	45,2	39,3	20,7	0,5	0,5	2,1
	OH [kg.m ⁻³]	1458	1616	2114	2392	2421	2075

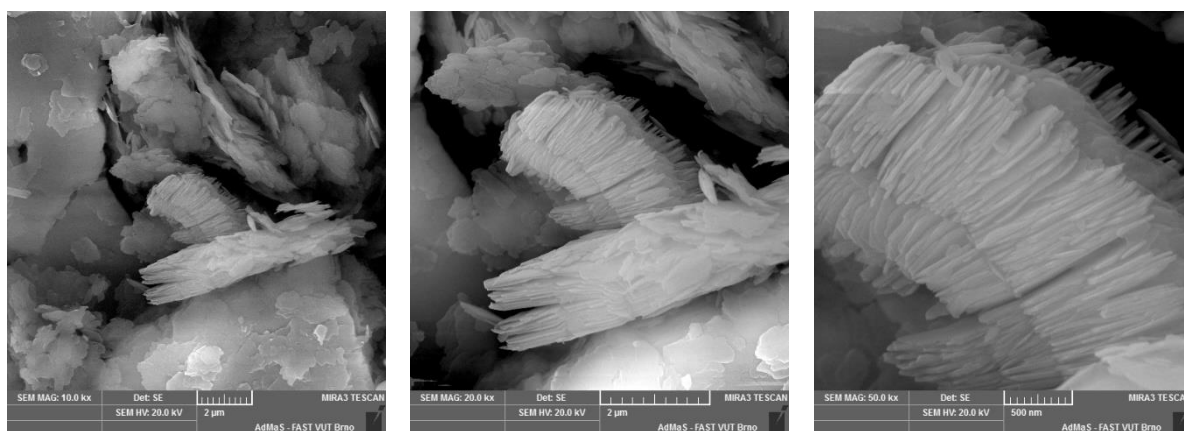
Sloupečky charakteristické pro jílové minerály jsou velmi krátké, obsahující pouze několik kusů destiček, které jsou olámané a velmi nepravidelné.



Obrázek 87 Morfologie kaolínu DS1

3.2.6 Kaolín Sedlec Ia

Sedlec Ia je nejznámějším a nejstarším výrobkem společnosti Sedlecký kaolin a. s. Jeho hlavní složkou je kaolinit, jehož obsah v plaveném kaolínu dosahuje až 90 %. Příměsí tvoří slídové minerály a malé množství křemene. Mezi hlavní přednosti kaolínu Sedlec Ia patří vysoký obsah Al_2O_3 při nízkém obsahu alkálií dodávající vysokou stabilitu v žáru.



Obrázek 88 Morfologie kaolínu Sedlec Ia

Na snímcích kaolínu Sedlec Ia z REM (Obrázek 88) je viditelná obdobná mikrostruktura, jako u kaolínu GP3, tedy množství sloupečků šestiúhelníkových destiček kaolinitu, které jsou v těsném kontaktu a místy se rozevírají. Počet vrstev destiček je v řádu vyšších desítek, s šestiúhelníkovým tvarem, šířky cca 2 μm , s izolovanými útvary o velikosti do 1 μm .

3.3 Standardně vyráběné šamotové ostřívo

Ostřiva jsou vedle výroby tvarových i netvarových materiálů základní skupinou výrobků. Tak jak se vyvíjí svět, tak se také vyvíjí situace ve výrobě a spotřebě žárovzdorných ostřiv. V pracovních hmotách představují 50 až 100 % surovinové směsi, určují zásadním způsobem

výsledné složení výrobku. Je proto nutné používat ostřivo vhodné pro danou aplikaci. Ostřiva představují základní a nejobjemnější část výroby žáromateriálů, jsou buď finálním výrobkem a nebo surovinou pro výrobu dalších žáromateriálů.

Společnost P-D Refractories CZ a.s. dodává na trh několik jakostí pálených lupků, tedy šamotového ostřiva. Pro jeho zatřídění je standardně používána, již zrušená norma ČSN 721300 Pálené žárovzdorné jílové suroviny.

Tabulka 38 Zatřídění šamotového ostřiva – páleného lupku dle ČSN 721300

Obsah Al ₂ O ₃		Žárovzdornost		Obsah Fe ₂ O ₃		Zdánlivá pórovitost	
%	písemná značka	min.	číselná značka	% max.	číselná značka	%	číselná značka
41	A	175	1	1,5	1	max.4	1
39	B	173	2	1,8	2	5-9	2
37	C	171	3	2	3	10-14	3
35	D	169	4	2,2	4	15-20	4
30	E	165	5	2,5	5	21-27	5
		158	6	3	6		
				3,5	7		

3.3.1 Výpal lupků

Pro výpaly ostřiv se používají rotační, šachtové nebo tunelové pece. Jednotlivé technologie mají své výhody i své nevýhody.

Rotační pece mají velkou a rovnoměrnou kvalitu produkce, ale pokud nejsou dostatečně dlouhé, je výpal v případě vyššího obsahu organických příměsí v surovině problematický. Na výsledné kvalitě produktu se relativně citlivě projevují také nepravidelnosti v surovinovém složení nebo v palivu.

Tunelové pece jsou z hlediska řízení výpalu velmi vhodné, ale málo efektivní. Nízká efektivita je způsobena zejména vysokým podílem manuální práce.

Šachtové pece jsou morálně zastaralá zařízení, ale jejich použití je stále aktuální. Mezi hlavní přednosti šachtových pecí patří efektivita výpalu, jednoduchost zařízení, stabilní výkon, dobrá ovladatelnost výpalu a konstantní kvalita výroby. Pro výpal v šachtových pecích však nejsou vhodné podsítné, jemné frakce jílu nebo jílovců pod 20 mm.

Výpal lupků ve společnosti P-D probíhá v šachtových pecích, které jsou otápěny generátorovým a zemním plynem. Otop zemním plynem byl do provozu uveden před několika lety. Zkušenosti s tímto výpalem jsou velmi dobré, ale situace ohledně ceny plynu, emisí CO₂ a embargy souvisejícími s mezinárodní situací optimistická není.

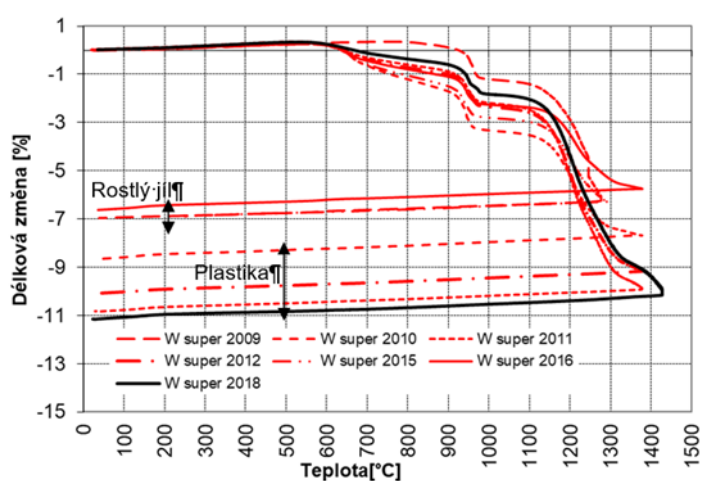
3.3.2 Pálené lupky jakosti A111 a B253

Tradičním výrobkem jsou pálené lupky A111, A122, B253, viz Tabulka 38. Lupky jsou dodávány v různých frakcích externím zákazníkům a také jsou využívány jako ostřivo pro výrobu tvarových i netvarových žáromateriálů ve vlastní výrobě [128]. Problematice surovin pro

výrobu šamotových ostřiv, jejich zpracování a výpalu bylo věnováno několik odborných prací [130][131].

Lupek jakosti A je vypalován z jílovce W-super, lupek jakosti B je pálen z jílu BVP. Jedná se o výpal kusového, rostlého jílu, potažmo jílovce s velikostí zrn nad 20 mm. Jemné frakce jsou z těžené suroviny před výpalem odstraněny. Jelikož výpal v šachtových pecích probíhá již desítky let, jsou tyto jemné frakce k dispozici ve velkém objemu.

Rozdíl v chování rostlého (kusového) jílovce a jílovce jemně zrnitého zpracovaného do plastického těsta při výpalu ukazuje Obrázek 89. Délkové smrštění pálením u rostlého jílovce nepřesahovalo 7 %, u zpracovaných jemných podílů to bylo více než 11 %. Přestože se jedná o výpal materiálu stejného chemického i mineralogického složení, kvalita vypáleného ostřiva se výrazně liší ve zdánlivé pórovitosti.

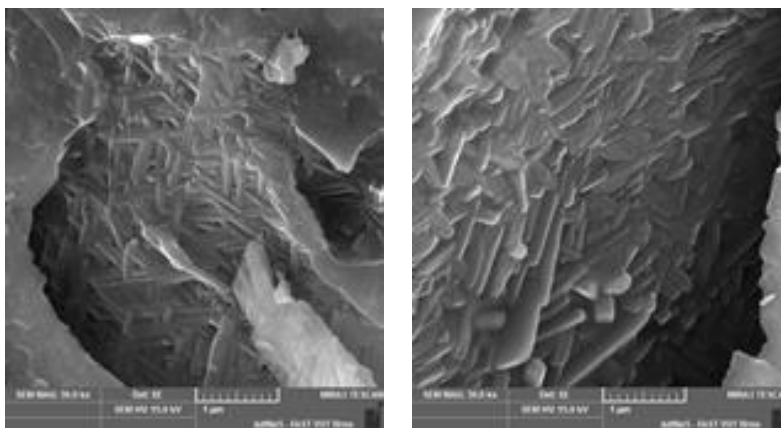


Obrázek 89 DKTA jílovce W-super

Pálený lupek A111 má obsah Al_2O_3 více než 41,0 %, žárovzdornost nad 175, maximální obsah Fe_2O_3 1,5 % a zdánlivou pórovitost do 4 %, kvalita lupku A111 je pravidelně kontrolována a testována. Průměrný obsah železa v lupku A111 za posledních šest let je 0,82 %, což je méně než je předepsaná hodnota 1,5 %. Průměrný obsah Al_2O_3 je 42,8 %, předepsaná hodnota pro tuto jakost je minimálně 41 %, průměrná zdánlivá pórovitost je 3,2 %. Parametru max. 4 % vyhovuje s rezervou.

Tabulka 39 Hutnost lupku A111

Lupek A111		2012	2014	2016	2018	2020	2022
Objemová hmotnost	[$kg \cdot m^{-3}$]	2550	2476	2506	2700	2554	2572
Zdánlivá pórovitost	[%]	2,6	4,6	3,9	2,5	3,8	2,03
Nasákavost	[%]	1,0	1,8	1,6	0,9	1,5	0,79
Obsah Fe_2O_3	[%]	0,73	0,75	0,83	0,85	0,73	0,85

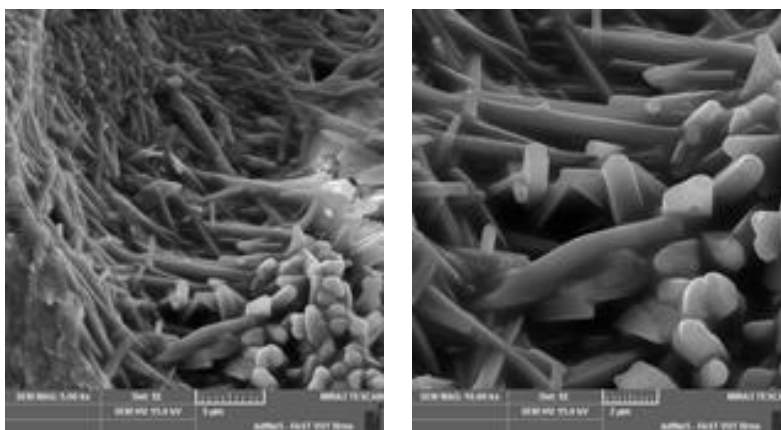


Obrázek 90 Vnitřní struktura páleného ostřiva A111

Lupek jakosti B253 je pálen z rostlého jílu BVP. Pálený lupek má obsah Al_2O_3 39,0–41,0 % žárovzdornost 173-175, maximální obsah Fe_2O_3 2,2–2,5 % a zdánlivou pórovitost 10-14 %. Kvalita lupku je pravidelně testována.

Tabulka 40 Hutnost lupku B253

Lupek B253		2014	2016	2018	2020	2022
Objemová hmotnost	[$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	2260	2281	2288	2254	2130
Zdánlivá pórovitost	[%]	13,7	11,2	10,94	11,18	12,73
Nasákavost	[%]	6,35	4,92	4,78	4,96	5,94
Obsah Fe_2O_3	[%]	1,72	2,11	2,26	1,27	1,77

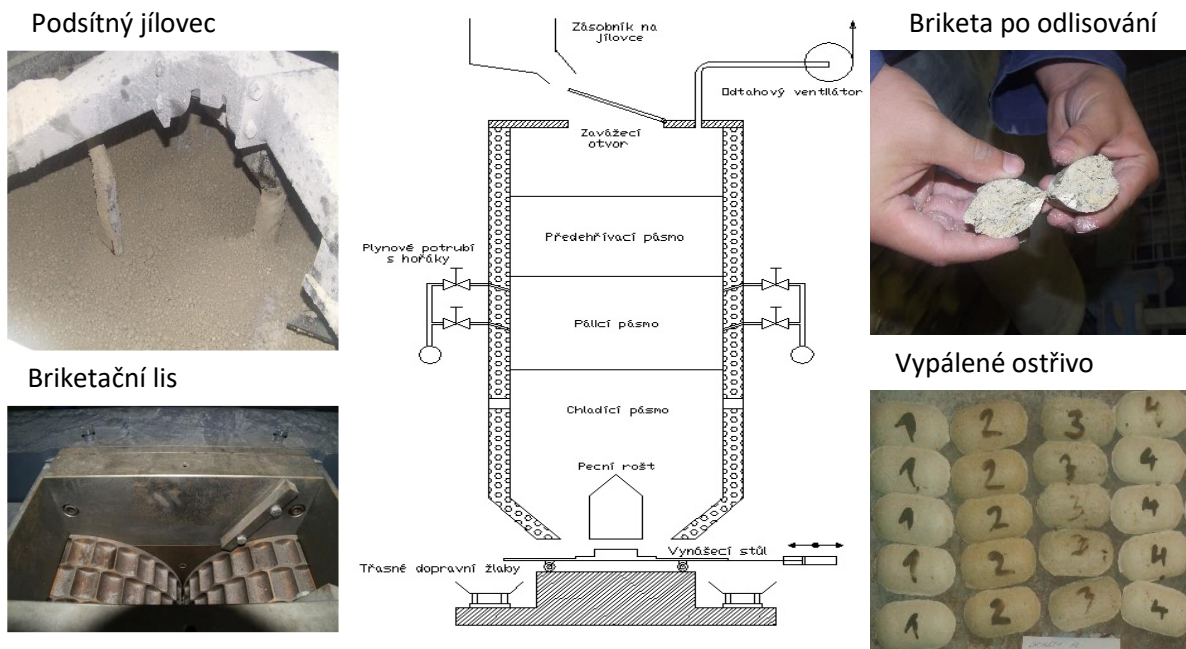


Obrázek 91 Vnitřní struktura páleného ostřiva B253

3.3.3 Zpracování podsítných podílů jílu a jílovců

Cílem výzkumu popsaného níže bylo využít podsítných podílů jílovců, vhodně je upravit a připravit vysocehlinité ostřivo s obsahem Al_2O_3 nad 45 % se zdánlivou pórovitostí do 5 %, což by umožnilo zatřídit toto ostřivo do jakostní třídy ostřiv se zvýšeným obsahem Al_2O_3 a používat ho pro výrobu tvarových i netvarových žáromateriálů vyšších jakostí.

Před výpalem v šachtové peci je potřeba tyto podsítné frakce technologicky upravit tak, aby byla jejich velikost větší než 20 mm. Na začátku vývoje vysocehlinitého ostřiva byla briketační linka již součástí technologické linky.



Obrázek 92 Technologie výroby páleného ostřiva z briket v šachtové peci

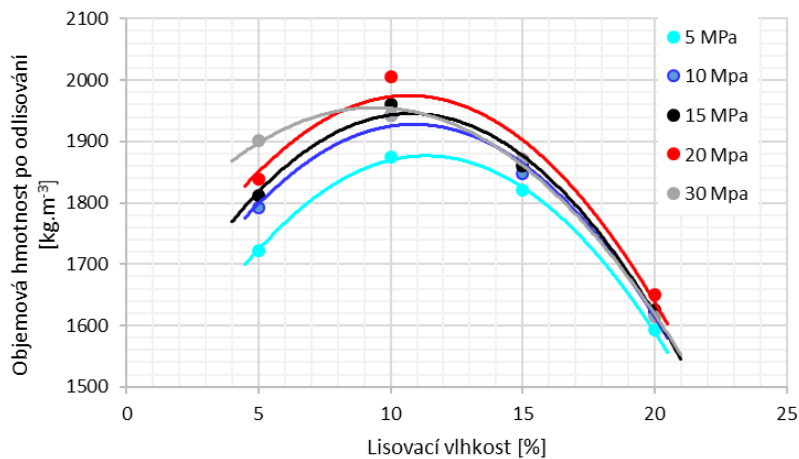
3.4 Příprava vysocehlinitého ostřiva z jílu FIA

Jako první byla ověřena možnost přípravy vysocehlinitého ostřiva na bázi podsítných podílů jílu BVP, v práci jsou tyto frakce označovány jako jíl FIA. Tato problematika byla zpracovávána v rámci diplomové práce a v rámci odborných publikací [133][132][134]. Podsítné frakce jílovec BVP s označením FIA byly testovány a podrobně popsány v kapitole 3.2.2.

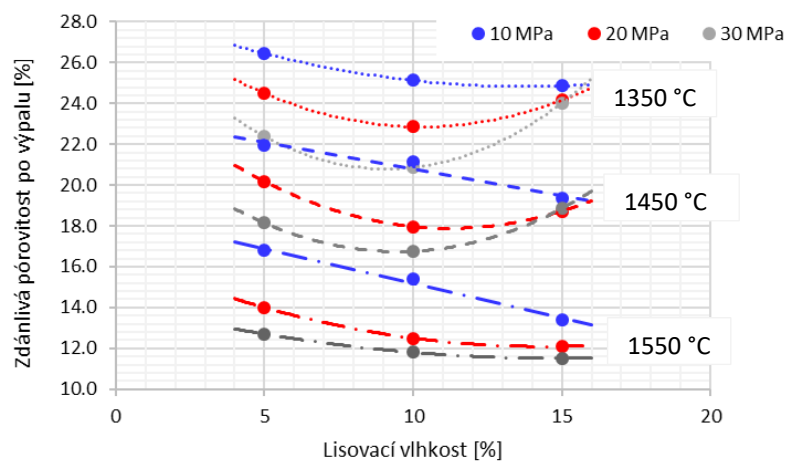
3.4.1 Návrh receptur a příprava vzorků

Návrh receptur vycházel z chemického rozboru, kterým bylo zjištěno procentuální zastoupení jednotlivých oxidů ve vyžíhaném jílu FIA. Charakteristiky jílu FIA viz Kapitola 3.2.2. Množství Al_2O_3 , které musí být spolu s jílem FIA dodáno do surovinové směsi, aby byl dosažen požadovaný obsah oxidu hlinitého, bylo stanoveno výpočtem. Výsledné zastoupení jednotlivých složek surovinové směsi udává Tabulka 41.

Byly stanoveny lisovací křivky pro pracovní hmotu s přídavkem 10 % Al_2O_3 , viz Obrázek 93 a Obrázek 94. Jako optimální lisovací vlhkost byla stanovena hodnota 10 %, pro porovnání byly namíchány také pracovní hmoty s vlhkostí 5 % a 15 %.



Obrázek 93 Lisovací křivky jílu FIA s 10 % Al₂O₃



Obrázek 94 Zdánlivá pórovitost po výpalu na 1350, 1450 a 1550 °C

Jako komponenty surovinové směsi byly použity: vysušený jíl FIA, technický Al₂O₃ a voda. Po přesném navážení jílu a oxidu hlinitého a smísení obou složek byla surovina ponechána v homogenizátoru po dobu 24 hodin. Následně byla dodána voda v odměřeném množství pro dosažení požadované vlhkosti 5, 10 a 15 %. Navlhčená surovina byla po dobu jednoho týdne odležována za účelem dosažení rovnoměrné vlhkosti. Odlisování zkušebních vzorků proběhlo lisovacím tlakem 10, 20 a 30 MPa, v ocelových formách. Následně bylo provedeno vysušení vzorků v sušárně nastavené na teplotu 110 °C, před výpalem na 1350 °C, 1450 °C a 1550 °C v superkanthalové peci [134].

Tabulka 41 Navržené receptury pro přípravu různých druhů vysocehlinitého ostřiva

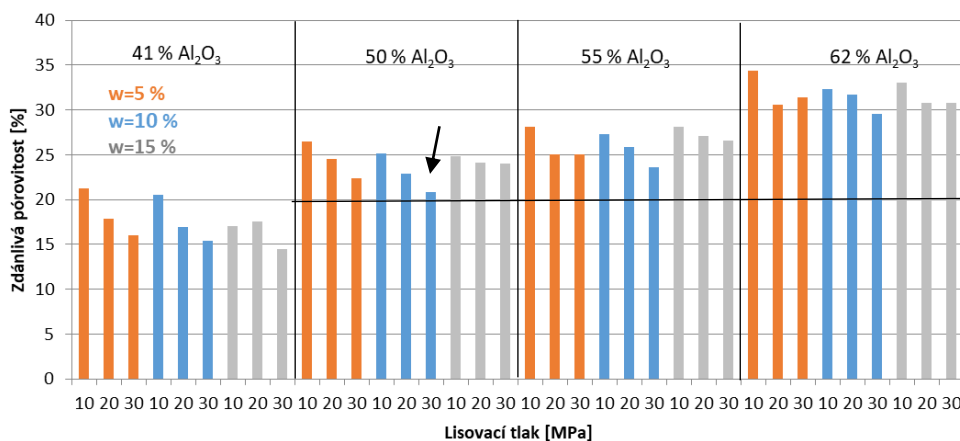
	FIA	Technický oxid hlinitý
Šamot se zvýšeným obsahem Al ₂ O ₃	92,93	7,07
Polosilimanitové ostřivo	89,35	10,65
Silimanitové ostřivo	84,78	15,22



Obrázek 95 Vzorok vypálené na teplotu 1550 °C [134]

3.4.2 Charakteristiky hutnosti

Výsledné hodnoty pórovitosti pro různé teploty výpalu a vlhkosti suroviny, jsou zobrazeny v následujících grafech. Grafy, které uvádí Obrázek 96 a Obrázek 97, jsou pro srovnání doplněny hodnotami zdánlivých pórovitostí, naměřenými na vzorcích vyrobených pouze z jílu FIA, který obsahuje 41 % Al_2O_3 .

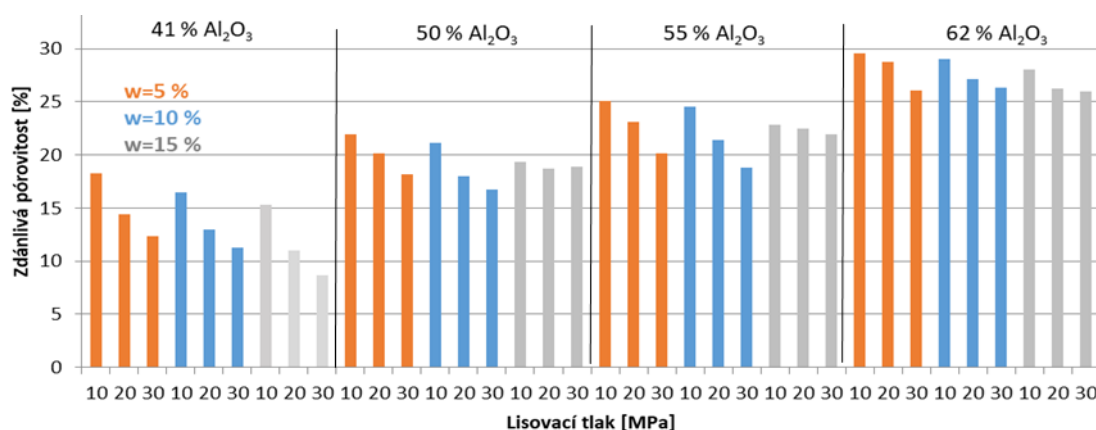


Obrázek 96 Vliv vlhkosti, lisovacího tlaku a obsahu Al_2O_3 na hutnost vypáleného ostřiva (1350 °C)

Hodnota ZP po výpalu na 1350 °C neklesla pod 20 % ani v jednom případě vzorků se zvýšeným obsahem Al_2O_3 . Nejpříznivějšími hodnotám PP, zjištěných u vzorků, vyrobených bez přidaného technického oxidu hlinitého, se přiblížil pouze vzorek s obsahem 50 % Al_2O_3 , který byl vylisovaný tlakem 30 MPa ze směsi o vlhkosti 10 %. Hodnota zdánlivé pórovitosti tedy s rostoucím obsahem přidávaného Al_2O_3 roste.

Dobře patrná je závislost ZP na lisovacím tlaku. Na vzorcích, které byly odlisovány ze suroviny s vlhkostí 5 a 10 % se ZP s rostoucím lisovacím tlakem snižuje. To neplatí u vzorků s vlhkostí 15 %, kde již lisovací tlak hodnoty ZP tak výrazně neovlivňuje, protože všechny póry jsou při lisování již zaplněné vodou a tudíž nemůže dojít k jejich stlačení.

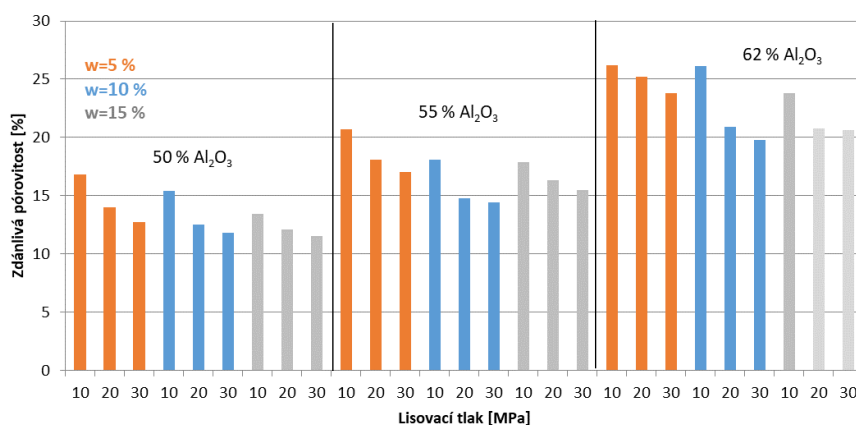
Jako optimální parametry vlhkosti a lisovacího tlaku pro dosažení minimální hodnoty ZP se ukázala vlhkost 10 % a lisovací tlak 30 MPa.



Obrázek 97 Vliv vlhkosti, lisovacího tlaku a obsahu Al₂O₃ na hutnost otřiva (výpal 1450 °C)

Výpalem na 1450 °C hodnoty ZP v průměru klesly o cca 4 %, oproti hodnotám ZP při teplotě výpalu 1350 °C. Hodnoty ZP se při teplotách 1350 °C a 1450 °C rovnají, pokud je u vyšší teploty výpalu v materiálu vzorku také vyšší obsah Al₂O₃ (např. 1350 °C / 50 % Al₂O₃ vs. 1450 °C / 55 % Al₂O₃). Z toho vyplývá, že rostoucí obsah Al₂O₃ vyžaduje pro dokonalé slinutí směsi také vyšší teplotu výpalu.

Stejně jako při teplotě výpalu 1350 °C, tak při teplotě 1450 °C platí, že vzorky vyrobené ze směsí o vlhkosti 5 a 10 %, vykazovaly zřejmou závislost zdánlivé pórovitosti na lisovacím tlaku, zatímco vzorky s vlhkostí 15 %, tuto závislost ZP na lisovacím tlaku vykazovaly jen minimálně. Důvod je stejný jako v předešlém případě. Pokud je objemová hmotnost vzorku po odlisování nízká, je nízká i po výpalu.



Obrázek 98 Závislost zdánlivé pórovitosti na lisovacím tlaku při rozdílném obsahu Al₂O₃ (1550 °C)

Po výpalu na teplotu 1550 °C byl potvrzen trend nárůstu zdánlivé pórovitosti s rostoucím obsahem Al₂O₃ v receptuře, trend poklesu ZP s rostoucím lisovacím tlakem a vliv vlhkosti na ZP. Naměřená hodnota ZP u vzorků s 62 % obsahem Al₂O₃ je menší, než 25 %. Mírně vyšší hodnota ZP byla naměřena pouze u vzorků s vlhkostí 5 % a 10 %, odlisovaných tlakem 10 MPa. U vzorků, obsahujících 50 % a 55 % Al₂O₃, byla naměřena hodnota ZP < 20 %. Tato hodnota byla překročena pouze u vzorku, odlisovaného ze směsi o vlhkosti 5 %, s obsahem 55 % Al₂O₃, tlakem 10 MPa.

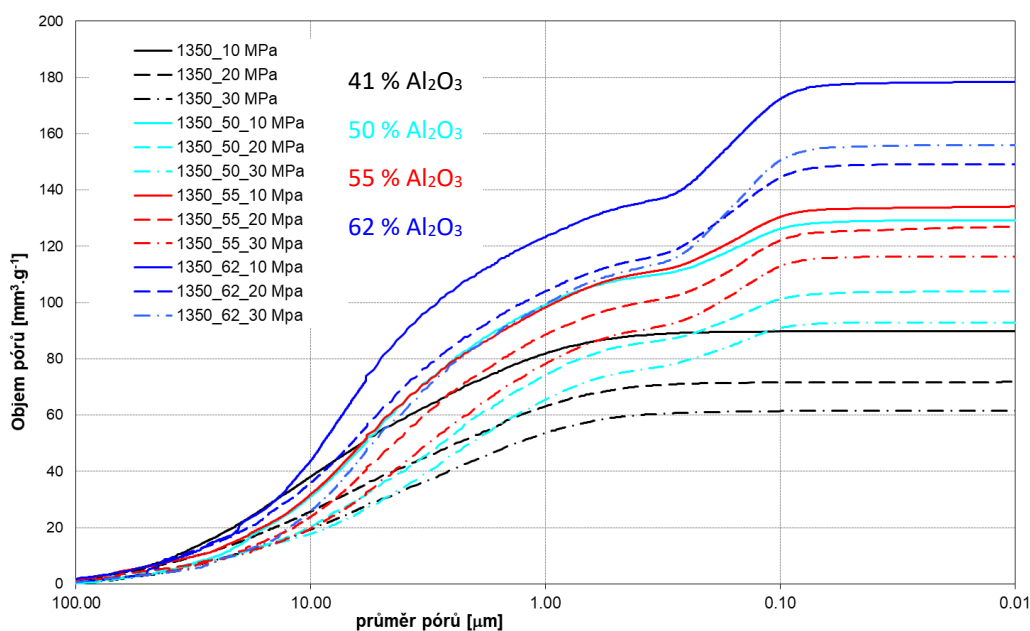
3.4.3 Distribuce velikosti pórů

Jelikož se prokázalo, že optimální lisovací vlhkost pracovních hmot byla 10 %, byla distribuce velikosti pórů a zdánlivá pórovitost stanovena pomocí vysokotlakého rtuťového porozimetru právě na těchto ostřivech. Vybrány byly vzorky vypálené na 1350 °C, 1450 °C a 1550 °C, které byly lisované tlaky 10 MPa, 20 MPa a 30 MPa.

Tabulka 42 Zdánlivá pórovitost ostřiva stanovená metodou vysokotlaké rtuťové porozimetrie

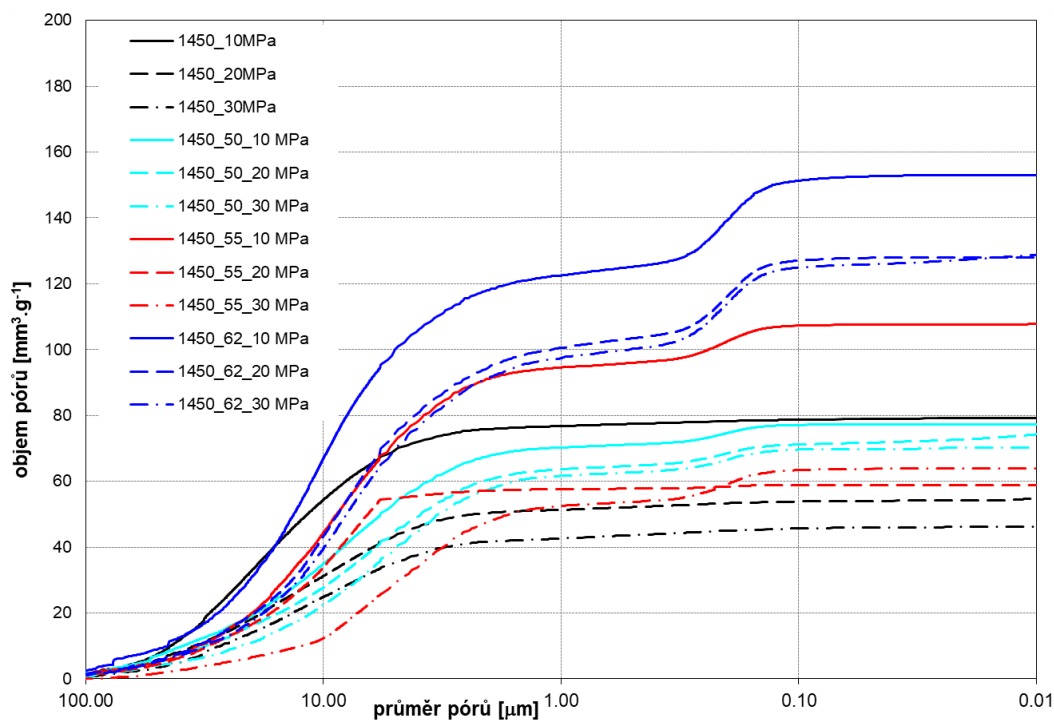
Teplota	Zdánlivá pórovitost [%]								
	50 % Al ₂ O ₃			55 % Al ₂ O ₃			62 % Al ₂ O ₃		
	10 MPa	20 MPa	30 MPa	10 MPa	20 MPa	30 MPa	10 MPa	20 MPa	30 MPa
1350 °C	25.50	22.21	20.43	25.70	27.08	25.58	33.65	28.77	30.59
1450 °C	17.29	16.88	15.86	22.88	50.76	14.44	26.24	29.98	26.61
1550 °C	15.46	12.55	10.40	16.45	15.14	14.66	23.65	22.75	18.50

Z grafu viz Obrázek 99 a Tabulka 42 vyplývá, že s rostoucím přídavkem Al₂O₃ roste zdánlivá pórovitost. Distribuce velikosti pórů ukazuje, že vzorky, lisované vyšším tlakem, mají menší měrný objem pórů. Vzorky vylisované ze směsi s 50 % obsahem Al₂O₃ pomocí tlaku 10 MPa, obsahují oproti vzorkům vylisovaným tlakem 20 MPa a 30 MPa, větší množství pórů zejména v oblasti od 5 do 20 μm. Při teplotě výpalu 1350 °C klesla pórovitost vlivem zvyšujícího se tlaku z 25,5 % na 20,4 % u teploty 1550 °C klesla z 15,5 na 10,4 %, tedy o cca 5 % u všech vypalovacích teplot. Vliv vypalovací teploty byl výraznější. U všech vzorků byla ZP snížena výpalem o 10 %. Stejně výrazný byl vliv výpalu na pórovitost také u ostřiva s obsahem 55 % Al₂O₃ a 60 % Al₂O₃. Na obrázku níže, Obrázek 99, vidíme distribuci velikosti pórů po výpalu na 1350 °C. Pro porovnání vlivu oxidu hlinitého na distribuci velikosti pórů jsou v grafu umístěny také křivky bez přidaného Al₂O₃.



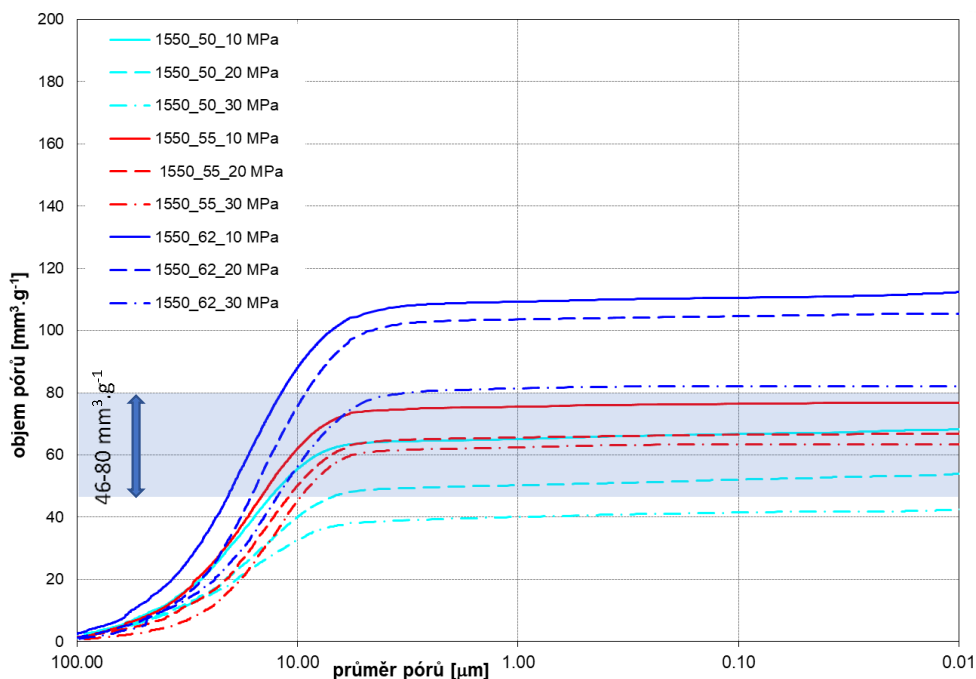
Obrázek 99 Distribuce velikosti pórů po výpalu na 1350 °C, pro porovnání uvedeny také křivky bez přídavku Al₂O₃ (lisovací vlhkost w= 10 %)

Po výpalu na 1450 °C zdánlivá pórovitost klesla. Je patrné, že se rozdíly v ostřivu bez přídavku Al_2O_3 a s jeho přídavkem zmenšují. U vzorků, kde byl obsah Al_2O_3 navýšen na 50 a 55 % je pórovitost srovnatelná s výchozím použitým jílem, v mikrostruktuře mizí póry velikosti 0,15-0,3 μm , viz Obrázek 100.



Obrázek 100 Distribuce velikosti pórů po výpalu 1450 °C, pro porovnání uvedeny také křivky bez přídavku Al_2O_3 (lisovací vlhkost $w= 10\%$)

Distribuce velikosti pórů byla stanovena také na vzorcích po výpalu na 1550 °C. Sledovat můžeme další pokles zdánlivé pórovitosti. Modře je oblast pórovitosti čistého jílu po výpalu na 1450 °C. Tento jíl nebyl na teplotu 1550 °C pálen, jelikož jeho žárovzdornost je nižší. Je patrné, že ostřivo s obsahem 50 % Al_2O_3 má po výpalu na 1550 °C nižší zdánlivou pórovitost než čistý jíl FIA vypalovaný na 1450 °C.



Obrázek 101 Distribuce velikosti pórů po výpalu 1550 °C (lisovací vlhkost $w = 10\%$)

Průměrná velikost pórů je ovlivněna lisovacím tlakem, přidávkem Al_2O_3 a teplotou výpalu. Čím je vyšší přidávek korundu a čím je vyšší teplota výpalu, tím je průměrná velikost pórů větší. Mírně klesá se zvyšujícím se lisovacím tlakem.

Tabulka 43 Průměrná velikost pórů v ostřivu

	Průměrná velikost pórů [μm]								
	50 % Al_2O_3			55 % Al_2O_3			62 % Al_2O_3		
Lisovací tlak	10 MPa	20 MPa	30 MPa	10 MPa	20 MPa	30 MPa	10 MPa	20 MPa	30 MPa
1350 °C	4.2	2.7	2.2	4.8	4.8	4.0	8.1	5.3	7.1
1450 °C	8.7	4.8	7.1	8.9	7.5	4.1	10.3	10.5	8.7
1550 °C	14.8	16.3	17.3	16.8	15.7	12.0	15.6	14.8	12.5

3.4.4 Shrnutí výsledků dosažených s jílem FIA

Byla ověřena možnost přípravy vysocehlinitého ostřiva s obsahem Al_2O_3 (50 %, 55 % a 62 %) z podsítných podílů (FIA). Pro zvýšení obsahu Al_2O_3 byl použit technický Al_2O_3 , korund. Popsán byl vliv technického Al_2O_3 v podobě α -korundu na vnitřní strukturu, mineralogii a hutnost vyvíjeného vysocehlinitého ostřiva. Vzorky byly lisovány z drolenky s vlhkostí 10 %. Tato vlhkost byla stanovena z lisovacích křivek, jako vlhkost optimální. Čím byl obsah přidávaného Al_2O_3 vyšší, tím bylo ostřivo po výpalu méně hutné. Pórovitost se pohybovala mezi 10,4 % a 22,75 %.

Přidávek ostřiva se projevil nárůstem objemu pórů v intervalu 0,08-20 μm , nejvíce pórovitosti přibýlo v intervalu 0,08-0,3 μm . Pórovitost klesala s rostoucí vypalovací teplotou a s rostoucím lisovacím tlakem. S vypalovací teplotou roste průměrná velikost póru. Minimální teplota

zajišťující reakci SiO_2 s dodávaným Al_2O_3 za vzniku mullitu je $1550\text{ }^\circ\text{C}$. Po výpalu na tuto teplotu již nebyl v mikrostruktuře ostřiva detekován korund.

S přidavkem korundu do pracovní hmoty jsme schopni dosáhnout normou požadovaného chemického složení páleného polosilimanitového i silimanitového ostřiva, ale zdánlivá pórovitost je od normou stanovených hodnot velmi vzdálená. Můžeme ji regulovat lisovacím tlakem, vlhkostí pracovní hmoty a především vypalovací teplotou. Lisovací tlak je omezen výrobním zařízením, které je k dispozici. Vhodný obsah vlhkosti v pracovní hmotě byl stanoven na 10 %, viz Obrázek 93. Ověřeny byly tři vypalovací teploty, ale ani teplota výpalu $1550\text{ }^\circ\text{C}$ není dostatečná k přípravě ostřiva se zdánlivou pórovitostí pod 5 %. Teplota slinutí materiálu se zvyšuje s množstvím přidávaného korundu, tedy s rostoucím obsahem Al_2O_3 ve hmotě. Při obsahu Al_2O_3 55 % je udávána teplota slinutí v intervalu $1480\text{ }^\circ\text{C}$ - $1530\text{ }^\circ\text{C}$, při obsahu Al_2O_3 65 % se slinovací teplota pohybuje v intervalu $1560\text{ }^\circ\text{C}$ - $1600\text{ }^\circ\text{C}$ [43]. Vzhledem k výše uvedeným skutečnostem by bylo výhodnější zvyšovat množství Al_2O_3 v jílu FIA reaktivnější formou Al_2O_3 , než je korund.

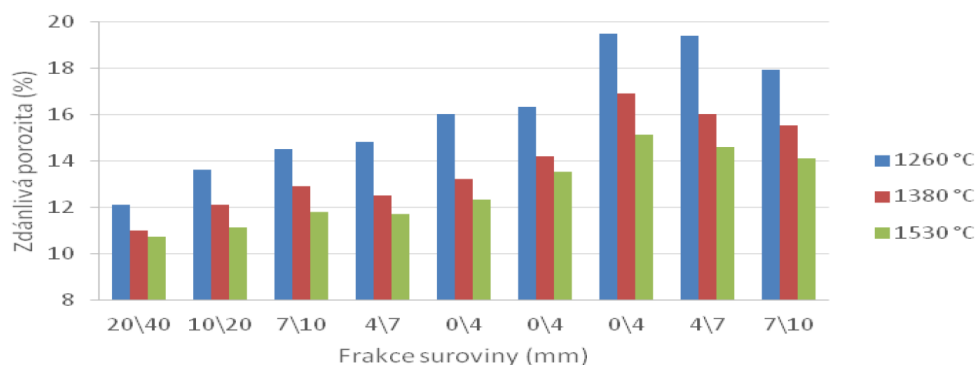
3.5 Příprava vysocehlinitého ostřiva z podsítných frakcí W-super

Dalším krokem vývoje bylo testování podsítných frakcí jílovce W-super.

3.5.1 Vliv frakce podsítných podílů jílovce W-super na hutnost ostřiva

Za další logický krok je možné považovat ověření možnosti využití podsítných podílů jílovce W-super z hlediska granulometrického rozdělení. Je základní zkušeností, že jílovce mají díky diagenetickému zhutnění vlastnosti diametrálně odlišné od jílu a kaolínů v procesu zhutňování výpalem. Jejich dezintegrovaná část je spíše využitelná jako vazebná složka. Částice hrubší se naopak chovají při výpalu jako ostřivo.

Jednotlivé frakce podsítných podílů byly lisovány tlakem 5 MPa, zkušební tělesa tvaru tablet průměru 40 mm byla následně vypalována v laboratorní peci na teplotu $1260\text{ }^\circ\text{C}$, $1380\text{ }^\circ\text{C}$ a $1530\text{ }^\circ\text{C}$ s izotermickou výdrží na maximální teplotě 5 hodin.

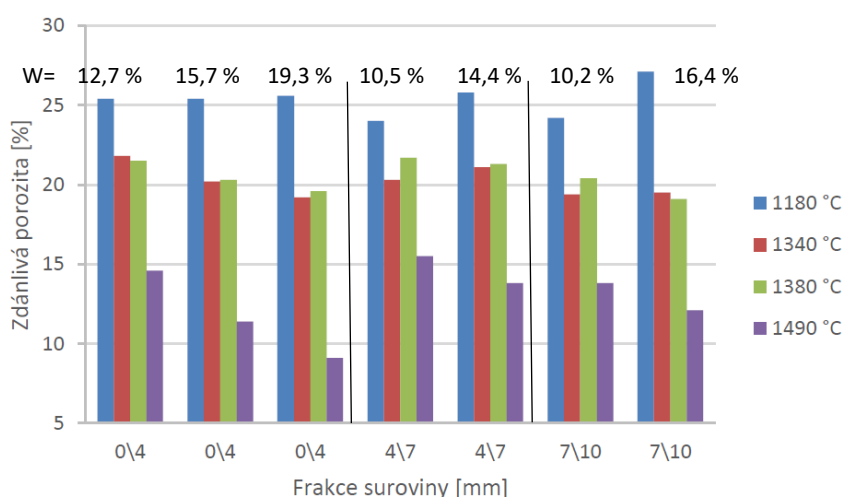


Obrázek 102 Vliv frakce jílovce a vliv teploty výpalu na zdánlivou pórovitost materiálu

Obrázek 102 ukazuje vliv frakce na zdánlivou pórovitost vypáleného lupku. Zdánlivá pórovitost vypáleného lupku roste s rostoucí jemností frakce a s její vlhkostí. Pro dosažení požadovaných parametrů jsou tyto charakteristiky určující. S rostoucí teplotou výpalu pórovitost klesá, ale ani při teplotě 1530 °C nelze u podsítných jílovců W-super zdánlivé pórovitosti pod 5 % dosáhnout.

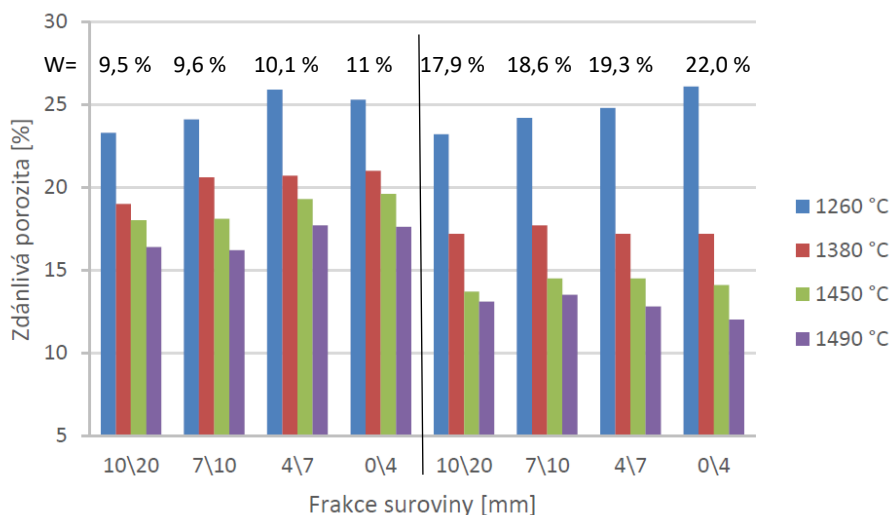
Vliv frakce podsítných podílů jílovce W-super byl testován také v receptuře pro vysocehlinité ostřívo. Jako korekční surovina upravující obsah Al_2O_3 byl zvolen odpadní elektrotavený mullit Motim, viz Obrázek 18, kap. 1.5.4.2. Receptura byla navržena na celkový obsah $Al_2O_3 > 45\%$. K jílovcu W-super, různého stupně odležení, bylo přidáno 10 % odpadního mullitu. Bylo použito tři různých frakcí jílovce, různé vlhkosti pracovní hmoty a různé stáří jílovce.

Příprava vzorků probíhala společným mísením dodatečně nedosušovaných jílových surovin (podsítných frakcí 0-4, 4-7, 7-10, příp. 10-20 mm jílovce W-super různého stáří) s odpadním mullitem Motim v laboratorní míchačce. Následoval přídavek daného množství vody. Homogenizace navlhčené hmoty probíhala na téže laboratorní míchačce až do dosažení vizuálně homogenní hmoty. Zkušební tělíška přibližného rozměru 50 x 15 mm byla připravena lisovacím tlakem 5 MPa na briketačním lisu



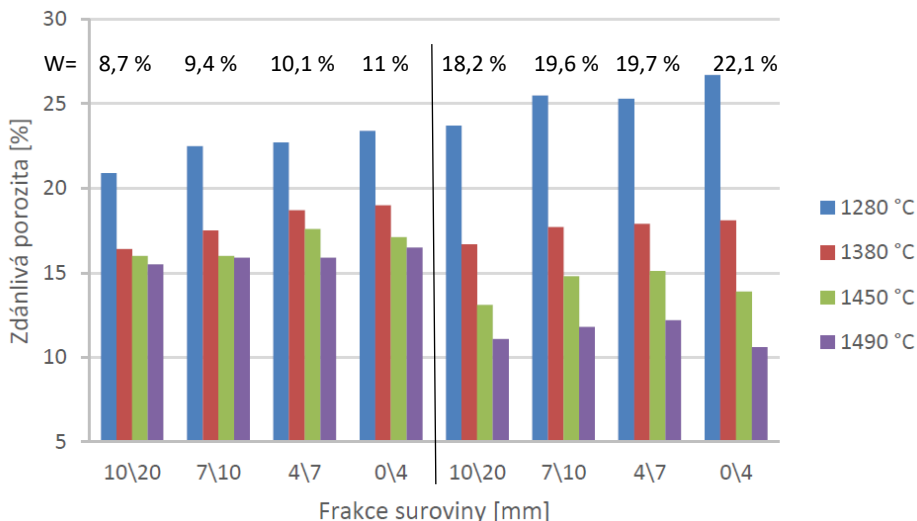
Obrázek 103 W-super čerstvé. Vliv teploty výpalu, vliv frakce a vliv vlhkosti pracovní hmoty na zdánlivou pórovitost ostřiva

U čerstvých podsítných podílů jílovce W-super můžeme pozorovat klesající trend zdánlivé pórovitosti s rostoucí teplotou výpalu u všech frakcí a u všech vlhkostí pracovní hmoty. Vliv vlhkosti pracovní hmoty na zdánlivou pórovitost ostřiva je tím větší, čím je vyšší vypalovací teplota. Např. při teplotě 1180 °C je pórovitost ostřiva u všech vlhkostí pracovní hmoty stejná. Při teplotě výpalu 1380 °C pórovitost s rostoucí vlhkostí klesá mírně a při výpalu 1490 °C je pokles pórovitosti razantní. Tento trend je nejvíce pozorovatelný u frakce 0/4.



Obrázek 104 W-super odleželé. Vliv teploty výpalu, vliv frakce a vliv vlhkosti pracovní hmoty na zdánlivou pórovitost ostřiva

U podsítných frakcí jílovce W-super milíře i odleželých můžeme pozorovat klesající trend hodnot zdánlivé pórovitosti s rostoucí teplotou výpalu u všech frakcí a u všech vlhkostí pracovní hmoty, stejně jako u čerstvých podílů. Pro dosažení nízké zdánlivé pórovitosti je potřeba vyšší vlhkost okolo 18 %. Čím je teplota výpalu vyšší, tím se nárůst vlhkosti pracovní hmoty projeví pozitivněji.



Obrázek 105 W-super milíř. Vliv teploty výpalu, vliv frakce a vliv vlhkosti pracovní hmoty na zdánlivou pórovitost ostřiva

Výpalem vzorků připravených z podsítných frakcí žárovzdorného jílovce W-super různé granulometrie a s obsahem Al_2O_3 upraveným na hodnotu 45 % (Al_2O_3 doplněno mullitem Motim) bylo po výpalu na 1490 °C dosaženo hodnot zdánlivé pórovitosti 9 až 13 %. Po výpalu na teplotu 1280 °C, byla zdánlivá pórovitost 17 až 27 %.

Vliv použité frakce na zdánlivou pórovitost souvisí s množstvím vlhkosti, potřebné pro dosažení homogenity zpracovávané pracovní hmoty. Čím je frakce jemnější, tím více vody je potřeba, a tím je výsledná zdánlivá pórovitost ostřiva vyšší.

3.5.2 Vliv podsítných frakcí jílovce W-super a kaolínů na hutnost ostřiva

Byla testována podsítná frakce Jílovce W-super (čerstvé) a kaolíny GP3, KN83 a DS1, testové v minulých etapách. Dále byl do surovinové směsi přidán mullit Motim s obsahem oxidu hlinitého 76,2 %, a to jako surovina bohatá na oxid hlinitý, kterou je nutno surovinovou směs pro výrobu vysocehlinitého ostřiva dotovat.

Do surovinové směsi byly jednotlivé složky naváženy v poměru 90 % jílovec (resp. kaolín) a 10 % mullit (Motim). I když receptura obsahující kaolín DS1 nespĺnila požadované minimum obsahu Al_2O_3 , pro porovnání s dalšími recepturami byla dále použita.

Tato problematika byla zpracovávána v rámci diplomové práce a v rámci odborných publikací. [133] [135] [144].

Tabulka 44 Chemická analýza pracovních hmot připravených na kolovém mísiči

Surovina	označení	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
90 % GP3+10 % Motim	MO45G	47,19	50,16	0,70	0,75	0,22	0,20	0,50	0,27
90 % KN83+10 % Motim	MO45K	48,46	49,06	1,29	0,38	0,26	0,07	0,32	0,16
90 % DS1+10 % Motim	MO45D	43,76	51,64	0,59	0,53	0,12	0,21	3,03	0,12
90 % W-super+10 % Motim	MO45W	47,28	48,74	1,44	0,89	0,34	0,15	0,74	0,42



Obrázek 106 Příprava zkušebních těles

Surovinové směsi s přesně naváženými složkami byly vysušeny a homogenizovány po dobu 10 minut na kolovém mísiči. Dále byla do směsi přidána voda v množství 10 % hm. a po jejím zamísení byly na lisovacím zařízení Herzog (Obrázek 106), lisovacím tlakem 5 MPa odlisovány zkušební vzorky. Výpal vzorků, označených podle použité základní suroviny (G – kaolín GP3, K – kaolín KN83, D – kaolín DS1, W – jílovec W-super) byl proveden při teplotách 1250 °C, 1450 °C a 1550 °C. Výdrž na maximální teplotě činila 5 hodin a pro výpal byla použita laboratorní elektrická pec.

3.5.2.1 Charakteristiky hutnosti

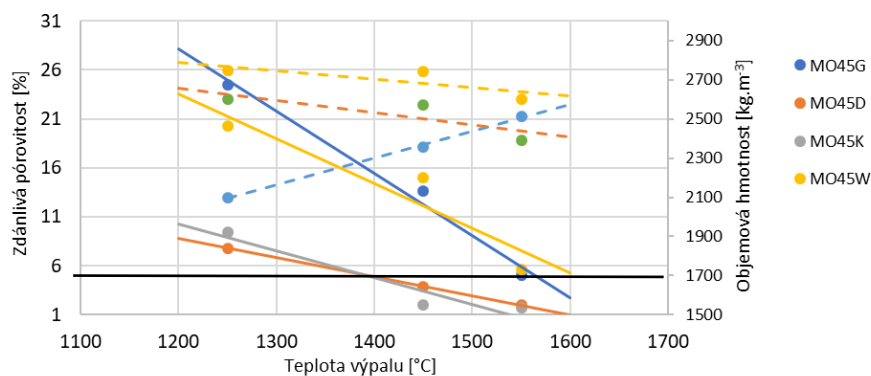
Tabulka 45 Fyzikální parametry vypálených ostřiv s 10 % mullitového odprachu, při daných teplotách výpalu

Ostřivo	Délkové mrštění	Zdánlivá pórovitost	Nasákavost	Objemová hmotnost	Zdánlivá hustota
Jednotka	[%]	[%]	[%]	[kg.m ⁻³]	[kg.m ⁻³]
1250 °C					
MO45G	9,6	24,5	11,7	2100	2783
MO45K	8,5	9,4	4,0	2370	2615
MO45D	9,0	7,8	3,3	2399	2602
MO45W	5,6	20,3	9,3	2192	2749
1450 °C					
MO45G	12,9	13,6	5,8	2359	2731
MO45K	10,5	2,0	0,8	2506	2558
MO45D	10,8	3,9	1,6	2473	2574
MO45W	7,5	15,0	6,5	2330	2742
1550 °C					
MO45G	15,7	5,0	2,0	2514	2648
MO45K	10,3	1,7	0,7	2312	2352
MO45D	10,5	2,0	0,9	2345	2393
MO45W	9,4	5,6	2,3	2455	2602

Obrázek 107 ukazuje významný pokles zdánlivé pórovitosti u všech testovaných surovinových směsí při teplotě výpalu 1450 °C. Požadovanou podmínku ZP < 5 % s rezervou splňují ostřiva MO45D a MO45K, u kterých byly naměřeny hodnoty 3,9 % a 2,0 %. Pro výpal v šachtových pecích jsou tyto materiály, vzhledem k získaným parametrům, dobře použitelné. To však neplatí o zbývajících dvou recepturách, u kterých byly naměřeny nevyhovující hodnoty ZP = 13,6 % (MO45G), resp. ZP = 15,0 % pro MO45W.

Při dalším zvýšení teploty výpalu na 1550 °C nastává snížení ZP u všech testovaných vzorků. U ostřiva MO45D byla naměřena hodnota ZP = 2 % a u MO45K ZP = 1,7 %, což jsou více než uspokojivé výsledky. Materiál MO45G vykazoval při výpalu na 1550 °C hodnotu ZP = 5,0 %, což přesně splňuje požadavek na maximální pórovitost. Materiál MO45W s naměřenou hodnotou ZP = 5,6 % tento požadavek hraničně nespĺňuje. Otázkou je cena takového ostřiva vzhledem k vysoké ceně výpalu na tuto teplotu.

Nevhodnost teploty výpalu na 1550 °C u ostřiv MO45D a MO45K ukazuje porovnání naměřených objemových hmotností. Vlivem příliš vysoké teploty výpalu u těchto materiálů dochází k nadýmání a vzniku sekundární pórovitosti, která se projevuje snížením objemové hmotnosti – u ostřiva z jílu DS1 objemová hmotnost poklesla z 2473 kg. m⁻³ na 2345 kg. m⁻³ a u ostřiva z kaolínu KN83 byl zaznamenán pokles z 2506 kg.m⁻³ na 2312 kg.m⁻³. U ostřiv MO45W a MO45G objemová hmotnost výpalem na 1550 °C naopak vzrostla.



Obrázek 107 Závislost zdánlivé pórovitosti na teplotě výpalu – zvýrazněná hranice 5 %

Další zřetelné odlišnosti ostřiv ukazuje Tabulka 46, ve které jsou uvedeny výsledky jejich chemického rozboru. Zatímco u ostřiva MO45D byl naměřen vysoký obsah alkálií o hodnotě 3,02 %, který má původ ve vysokém obsahu alkálií v kaolínu DS1, v ostřivu MO45K byl naměřen vyšší obsah TiO_2 - 1,5 %, což je oproti ostatním ostřivům dvojnásobná hodnota. Tyto odlišnosti v chemickém složení zvyšují slínavost kaolínů a to se projevuje nízkou zdánlivou pórovitostí z nich vyrobeného ostřiva.

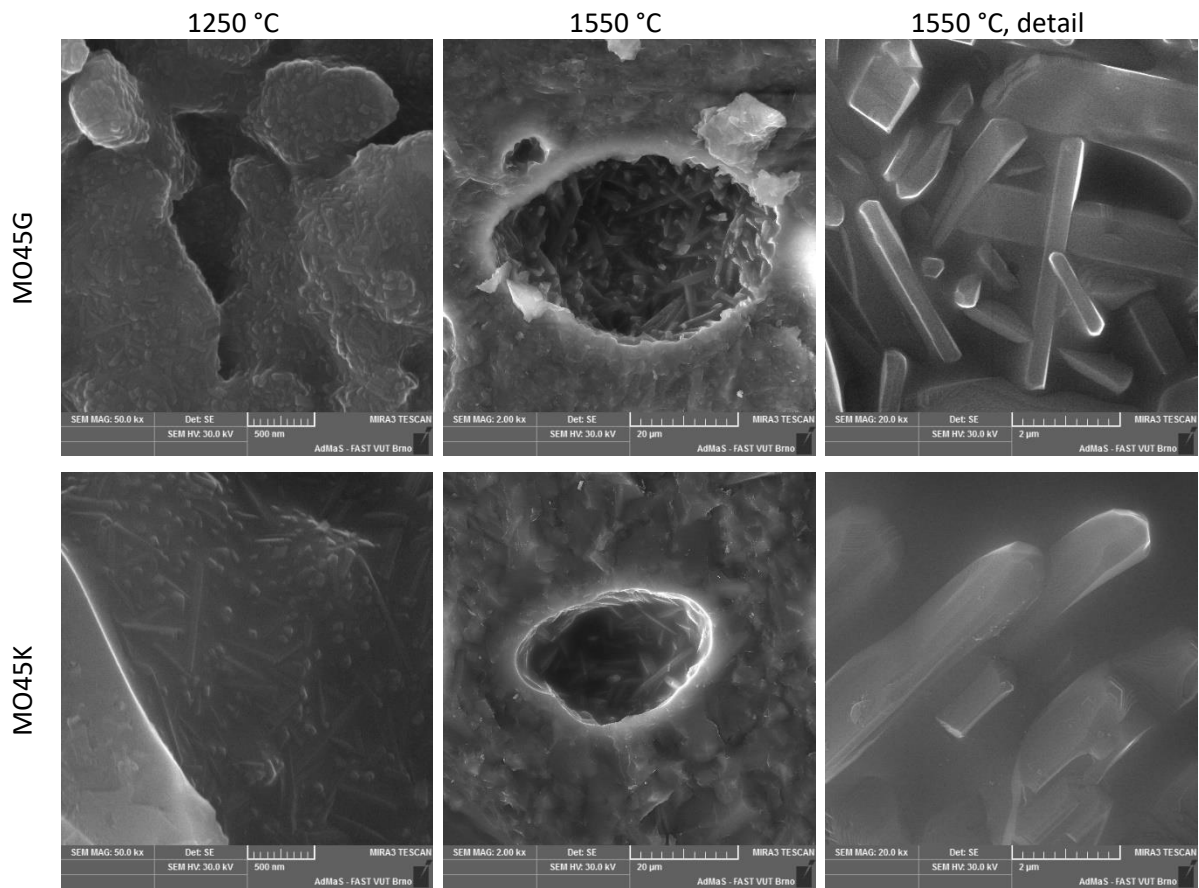
Tabulka 46 Chemické složení ostřiv po výpalu na teplotu 1450 °C

Označení	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
Jednotka	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
MO45G	47.33	50.13	0.66	0.74	0.17	0.08	0.52	0.27
MO45K	45.36	50.96	1.5	0.95	0.2	0.04	0.66	0.23
MO45D	43.39	51.6	0.66	0.99	0.16	0.08	2.8	0.22
MO45W	48.32	49.5	0.8	0.42	0.16	0.01	0.25	0.44

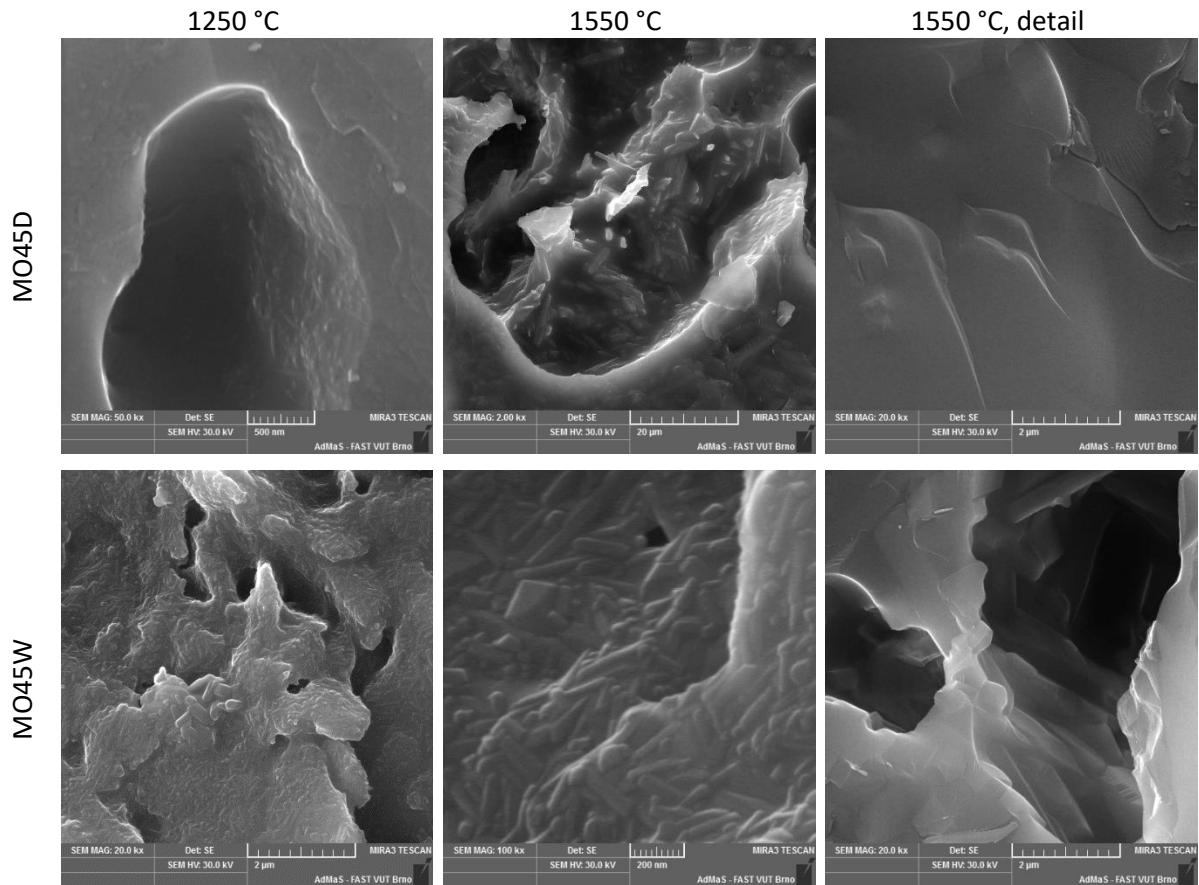
3.5.2.2 Vnitřní struktura páleného ostřiva

Snímek mikroskopické stavby mullitového ostřiva **MO45G**, vypáleného při teplotě 1250 °C, byl pořízen s použitím REM. Jsou na něm viditelné jehlicovité krystaly mullitu, které na původních destičkách kaolinitu vykrytalizovaly v délce do 0,2 μm . Tyto všesměrně orientované krystaly délky 2-4 μm jsou zřetelně viditelné rovněž v jednom z pórů materiálu vypáleného na 1550 °C. Krystaly mullitu u ostřiva **MO45K**, vypáleného na 1250 °C dosahují délky 0,5 μm . Po zvýšení teploty na 1550 °C je viditelný nárůst těchto krystalů až na velikost 2-10 μm .

Na REM snímku ostřiva **MO45D**, vypáleného na 1250 °C, lze identifikovat značný obsah amorfni fáze. Velikost málo výrazných krystalů mullitu zde dosahuje max. 0,3 μm . Následující snímek zachycuje zřetelné krystaly mullitu délky 5-6 μm v póru u ostřiva po výpalu na teplotu 1550 °C, kde je viditelný rovněž nižší obsah amorfni fáze.



Obrázek 108 Vnitřní struktura testovaných ostřiv po výpalu na 1250 °C a 1550 °C



Obrázek 109 Vnitřní struktura testovaných ostřiv po výpalu na 1250 °C a 1550 °C

Na snímku ostřiva **MO45W**, vypáleného z jílovce W-super při teplotě výpalu 1250 °C jsou opět zřetelné krystaly mullitu, které rostou na původních destičkách kaolinitu. Na prostředním snímku s větším zvětšením jsou zřetelné mullitové krystaly délky max. 0,2 μm. Při porovnání s ostřivem, vyrobeným z kaolínů, je viditelný nižší obsah amorfni fáze. Po výpalu na 1550 °C pak lze rozeznat zvětšení krystalů mullitu na délku max. 2 μm.

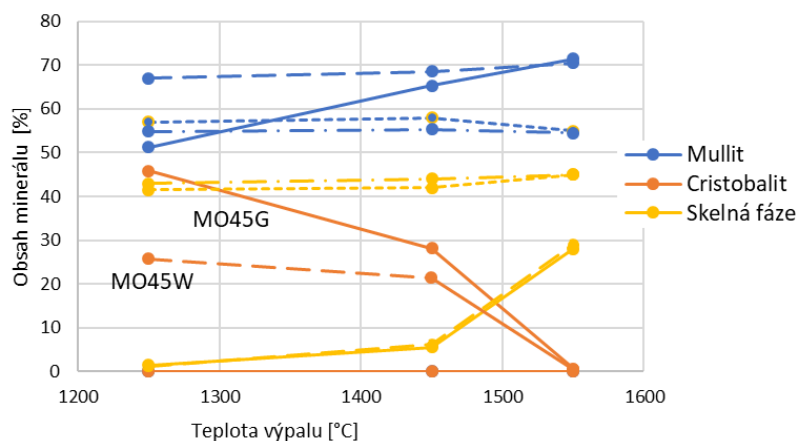
3.5.2.3 Mineralogické složení ostřiva

Všechna ostřiva byla podrobena XRD analýze a metodou vnitřního standardu byl stanoven obsah identifikovaných minerálů v materiálu. Naměřená data byla převzata z průběžné zprávy řešeného projektu TAČR [145]

V ostřivu MO45G byl po výpalu na všechny teploty identifikován mullit, který je při teplotách 1250 °C a 1450 °C doprovázen cristobalitem a křemenem, jak znázorňuje Obrázek 110. S rostoucí teplotou výpalu obsah křemene a cristobalitu klesá, na úkor mullitu a skelné fáze. Při teplotě 1550 °C se ve vzorku vyskytuje pouze mullit a skelná fáze. Velmi podobně se vyvíjí mineralogické složení ostřiva MO45W. Procentuální zastoupení jednotlivých minerálů při různých vypalovacích teplotách ukazuje Tabulka 47.

Tabulka 47 Mineralogické složení mullitického ostřiva [145]

Minerál	Mullit	Cristobalit	Křemen	Skelná fáze	
Teplota výpalu	[%]	[%]	[%]	[%]	
MO45G	1250 °C	51,2	45,8	3,8	1,5
	1450 °C	65,3	28,2	1,0	5,5
	1550 °C	71,4	0,6	0,0	28
MO45K	1250 °C	57	0	1,5	41,5
	1450 °C	58,0	0,0	0,0	42
	1550 °C	55,0	0,0	0,0	45
MO45D	1250 °C	54,9	0	2,1	43
	1450 °C	55,3	0,0	0,7	44
	1550 °C	54,5	0,0	0,5	45
MO45W	1250 °C	67,0	25,7	6,1	1,2
	1450 °C	68,6	21,3	3,9	6,2
	1550 °C	70,5	0,5	0,0	29



Obrázek 110 Vliv teploty výpalu na mineralogické složení ostřiva MO45G

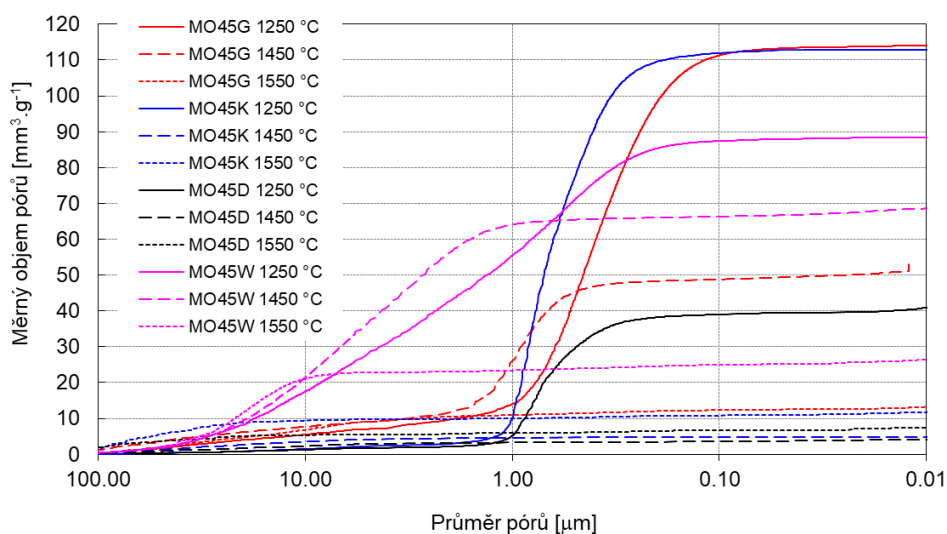
Narozdíl od ostřiv MO45G a MO45W neobsahují ostřiva MO45D a MO45K cristobalit ani po výpalu na 1250 °C. Obsahují pouze mullit a rentgenoamorfní skelnou fázi. Po výpalu na 1250 °C materiál obsahuje také nízkoteplotní křemen, který při vyšších teplotách už identifikován nebyl. Procentuální zastoupení jednotlivých minerálů, viz Tabulka 47. Jak tato tabulka uvádí, ostřiva na bázi kaolínu GP3 a jílovce W-super obsahují až o 15 % více mullitu, než ostřiva na bázi kaolínu DS a KN83.

3.5.2.4 Pórová struktura ostřiv

Na základě testování vzorků ostřiva metodou vysokotlaké rtuťové porozimetrie lze konstatovat, že u ostřiv MO45G a MO45W objem pórů v ostřivu vlivem rostoucí teploty výpalu klesal. U ostřiv MO45K a MO45D byl vlivem nárůstu teploty výpalu z 1450 °C na 1550 °C identifikován pouze nepatrný pokles ZP.

Tabulka 48 Zdánlivá pórovitost testovaných ostřiv (výsledky vysokotlaké porozimetrie)

Ostřivo	MO45G			MO45D		
	1250 °C	1450 °C	1550 °C	1250 °C	1450 °C	1550 °C
Teplota výpalu	1250 °C	1450 °C	1550 °C	1250 °C	1450 °C	1550 °C
Průměrná velikost póru [μm]	0,4	0,8	7,1	0,8	29,0	115,7
Zdánlivá pórovitost [%]	24,5	13,6	5,0	7,8	3,9	2,0
Ostřivo	MO45W			MO45K		
	1250 °C	1450 °C	1550 °C	1250 °C	1450 °C	1550 °C
Teplota výpalu	1250 °C	1450 °C	1550 °C	1250 °C	1450 °C	1550 °C
Průměrná velikost póru [μm]	0,7	2,7	19,7	0,8	71,7	86,3
Zdánlivá pórovitost [%]	20,3	15,0	5,6	9,4	2,0	1,7



Obrázek 111 Distribuce velikosti pórů vypálených ostřiv

Z výsledků je patrné, že všechna ostřiva na bázi kaolínů při teplotě 1250 °C vykazují podobnou pórovou strukturu, kdy materiál obsahuje 85 % pórů v oblasti 1–0,1 μm . Dále bylo zaznamenáno, že ostřiva na bázi kaolínů mají oproti ostřivu z jílovce W-super menší objem technologických pórů o velikosti 1–40 μm , které u jílovce W-super převládají. Nejnížší zdánlivou pórovitost z materiálů na bázi kaolínů vykazuje ostřivo MO45D. Při zvýšení teploty výpalu na 1450 °C dochází u ostřiv MO45K a MO45D k vysokému slinutí materiálu, kdy

technologické póry jsou zastoupeny pouze v malém objemu a převažují póry o velikosti 0,01 – 1 μm .

Výsledky experimentů ukazují, že pro výrobu ostřiva s obsahem Al_2O_3 vyšším, než 45 % a se zdánlivou pórovitostí menší, než 5 %, je u surovin na bázi kaolínů nutné použít vypalovací teplotu min. 1450 °C. Zvýšení teploty výpalu na 1550 °C u těchto ostřiv s sebou nese výrazné snížení zdánlivé pórovitosti, adekvátní vyšším nákladům na výpal. Z hlediska aplikací v šamotových, nebo vysocehlinitých kamenech může být u ostřiva z kaolínu DS1 problémový vysoký obsah alkálií 3,02 %, který by se měl ideálně pohybovat pod hranicí 1 %. U ostřiv z kaolínu GP3 a jílu W-super by byla pro dosažení požadované pórovitosti ostřiva max. 5 % potřebná vyšší teplota výpalu, než 1550 °C.

3.5.3 Vliv modifikačních přísad na zdánlivou pórovitost ostřiva

Problematika byla řešena v rámci diplomové práce a v rámci odborných publikací [143][135]. Pro hlinitokřemičitá ostřiva je velmi důležitý obsah mullitu. Nejvyšší obsah mullitu v kap. 3.5.2 byl stanoven u ostřiv z kaolínu GP3 a jílu W-super. U těchto ostřiv však zdánlivá pórovitost při výpalu na 1550 °C neklesla pod 5 %. Proto byl další výzkum zaměřen na snížení zdánlivé pórovitosti pod 5 %, pokud možno při zachování obsahu mullitu v materiálu. Testováno bylo pět modifikačních přísad v dávce 2 %:

- kyselina fosforečná
- nano Al_2O_3 (disperze pyrogenního oxidu hlinitého a submikronových korundových částic, obsah pevných částic cca 70 %)
- Alufos 50 - $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$
- jíl GEP, montmorilonitický jíl s vysokou plasticitou a slinovací reaktivitou
- tripolyfosfát sodný (TPF)

Výroba i výpal zkušebních těles proběhly totožně, jako při přípravě vzorků bez přísad, viz Kapitola 3.5.2.

Byly provedeny laboratorní zkoušky a naměřené hodnoty byly graficky vyhodnoceny. Sledovány jsou především závislosti zdánlivé pórovitosti na teplotě u různých druhů kaolínů a vliv modifikační přísady na výsledné vlastnosti ostřiva a na mineralogii. Jedním z důležitých hodnotících parametrů fyzikálních vlastností je zdánlivá pórovitost. Pro dosažení kvality, sice dle již neplatné normy, avšak stále používané, je vhodné dosáhnout hodnoty zdánlivé pórovitosti menší, než 5 %. Předpokladem nízké pórovitosti je vyšší zhutnění ostřiva a tím zlepšení chemické odolnosti a zvýšení odolnosti v žáru.

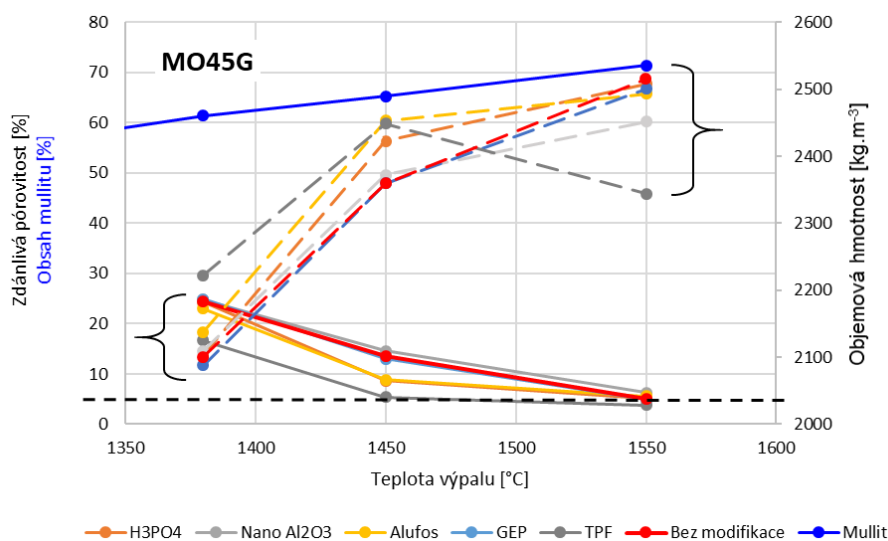
Přísady se projeví tak, jak bylo předpokládáno, tedy snížením zdánlivé pórovitosti ostřiva. Nastala jediná výjimka, a to při použití přísady nano Al_2O_3 .

Tabulka 49 Zdánlivá pórovitost modifikovaných ostřív

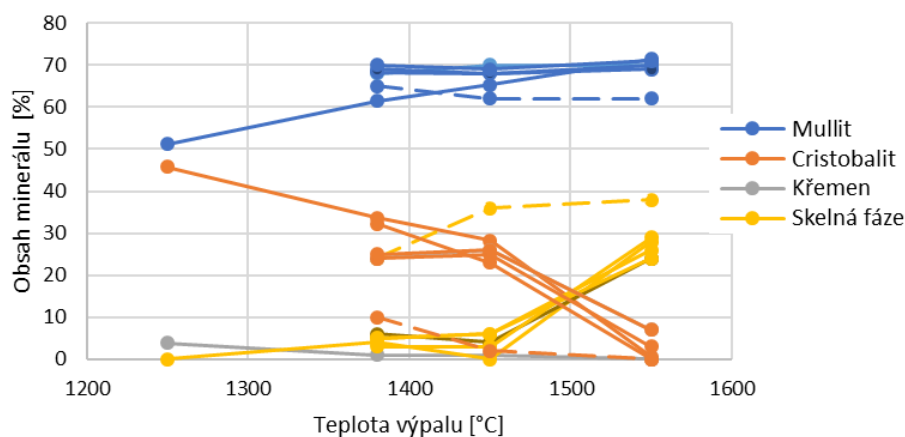
Ostřívo	Modifikace	Zdánlivá pórovitost [%]			Ostřívo	Modifikace	Zdánlivá pórovitost [%]		
	Teplota výpalu	1380 °C	1450 °C	1550 °C		Teplota výpalu	1380 °C	1450 °C	1550 °C
MO45G	Bez mod.	24.5	13.6	5.0	MO45D	Bez mod.	7.8	3.9	2.0
	H ₃ PO ₄	24.3	8.7	5.1		H ₃ PO ₄	8.9	1.9	2.2
	nano Al ₂ O ₃	24.8	14.6	6.3		nano Al ₂ O ₃	12.3	4.1	3.0
	Alufos	23.0	8.9	5.6		Alufos	7.6	2.4	3.0
	GEP	24.9	13.0	4.9		GEP	8.8	2.2	3.3
	TPF	16.7	5.4	3.8		TPF	8.9	4.2	3.3
MO45K	Bez mod.	9.4	2.0	1.7	MO45W	Bez mod.	20.3	15.0	5.6
	H ₃ PO ₄	8.1	1.6	1.6		H ₃ PO ₄	19.2	12.9	4.5
	nano Al ₂ O ₃	9.8	2.0	1.7		nano Al ₂ O ₃	20.3	15.0	7.9
	Alufos	6.9	1.9	0.5		Alufos	18.4	12.8	3.3
	GEP	8.9	3.5	3.7		GEP	19.8	14.9	5.7
	TPF	5.6	3.5	1.7		TPF	15.9	11.6	3.3

3.5.3.1 Ostřívo MO45G

Na základě měření zdánlivé pórovitosti zkoušených vzorků byl jako nejvýhodnější modifikační přísada pro ostřívo MO45G vybrán tripolyfosfát sodný. Snížení ZP bylo při výpalu na 1450 °C zaznamenáno i při použití dalších modifikačních přísad na bázi fosfátů – přísady Alufos 50 a kyseliny fosforečné. Při teplotě 1450 °C bylo při použití tripolyfosfátu sodného téměř dosaženo požadované hranice ZP = 5 %, zatímco u materiálu bez modifikační přísady byla naměřena hodnota ZP = 13,6 %. Po zvýšení teploty výpalu na 1550 °C snížil přídavek tripolyfosfátu sodného hodnotu zdánlivé pórovitosti na ZP = 3,8 %. Použití přísady nano Al₂O₃ vykazalo dokonce negativní efekt tím, že hodnotu ZP ve všech případech oproti nemodifikovaným materiálům zvýšilo. Toto zřejmě způsobují objemové změny korundu, kdy v materiálu o hustotě 4000 kg. m⁻³ krystalizuje mullit o hustotě 3100 kg. m⁻³, což má za důsledek vznik sekundární pórovitosti.



Obrázek 112 Vliv přísad na zdánlivou pórovitost a objemovou hmotnost



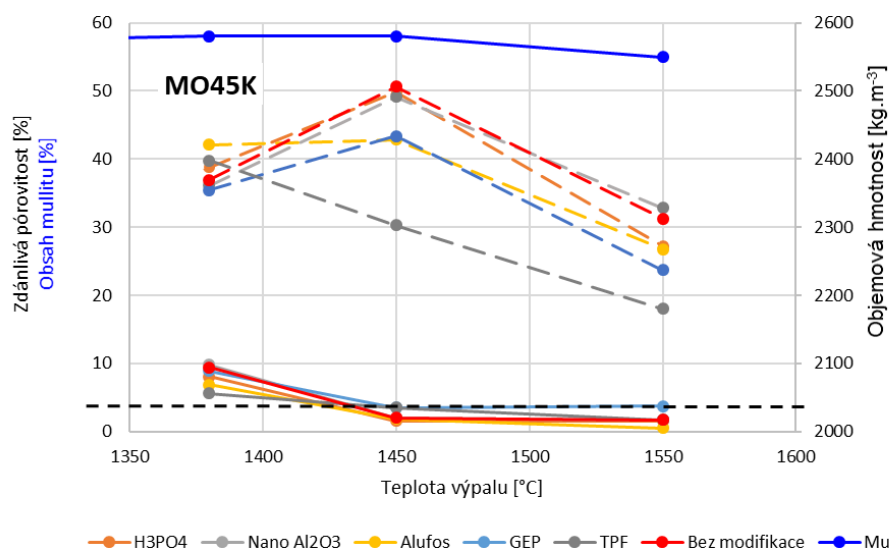
Obrázek 113 Mineralogické složení ostřiva MO45G, TPF je značen čárkovanou čarou

U ostřiva bez modifikační přísady bylo stanoveno mineralogické složení při teplotách výpalu 1250 °C, 1380 °C, 1450 °C a 1550 °C. U modifikovaného ostřiva nebylo mineralogické složení po výpalu na 1250 °C stanovováno. Modifikační přísady zvýšily tvorbu mullitu při teplotách výpalu 1380 °C a 1450 °C, výjimku tvoří přísada TPF, při jejímž použití na těchto teplotách narostl obsah skelné fáze ze 4 % na 38 % a obsah mullitu se snížil na 62 %. Jak je vidět z grafu, maximum mullitu (až 70 %) vzniká při výpalu 1550 °C. Obsah cristobalitu u všech ostřiv s teplotou výpalu klesá, naopak roste obsah mullitu a skelné fáze, viz Obrázek 113.

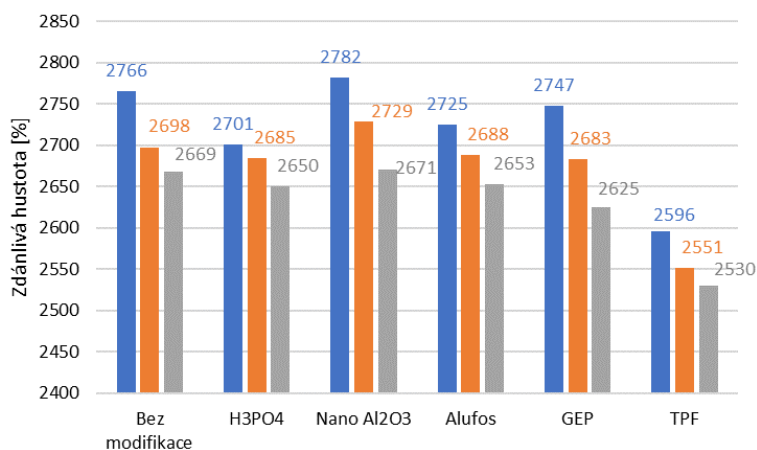
Nemodifikované ostřivo obsahuje 71,4 % mullitu po výpalu na 1550 °C, což je dosažené maximum. Při použití tripolyfosfátu sodného obsah mullitu klesá na 62 %. Obsah cristobalitu u všech ostřiv s teplotou výpalu klesá, naopak roste obsah mullitu a skelné fáze, viz Obrázek 113.

3.5.3.2 Ostřivo MO45K

U ostřiva MO45K se při výpalu na 1550 °C projevila nízká teplota slínivosti použitého kaolínu KN63. Přestože se podařilo snížit zdánlivou pórovitost, objemová hmotnost poklesla. Při výpalu na 1450 °C byla zdánlivá pórovitost snížena a objemová hmotnost adekvátně narostla, výjimku opět tvořil TPF u kterého již při této teplotě výpalu došlo ke snížení objemové hmotnosti. Při výpalu na 1550 °C klesá objemová hmotnost u všech ostřiv (i u ostřiva nemodifikovaného) o 100 kg.m⁻³, viz Obrázek 114. Vlivem mineralizátoru se podařilo zdánlivou pórovitost snížit z 9,4 na 5,6 %, viz Tabulka 49.

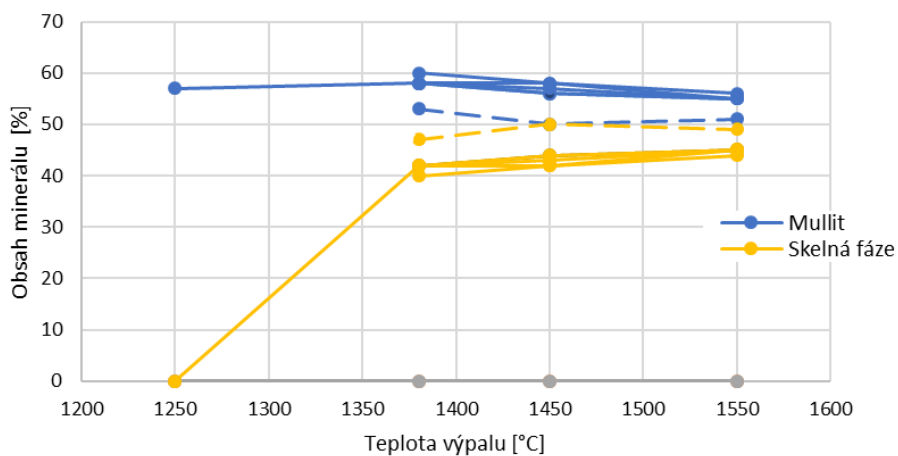


Obrázek 114 Vliv přidavku přísady na zdánlivou pórovitost, obj. hmotnost a obsah mullitu v ostřivu MO45K



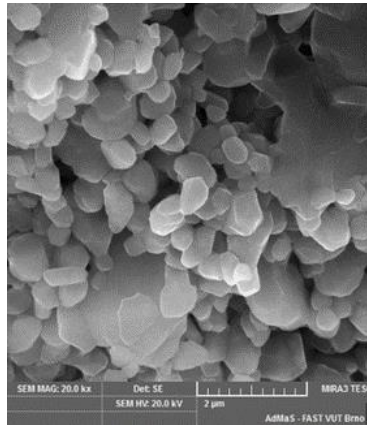
Obrázek 115 Vliv teploty a modifikační přísady na zdánlivou hustotu MO45K

Pokles zdánlivé hustoty ostřiva signalizuje nárůst jeho uzavřené pórovitosti.

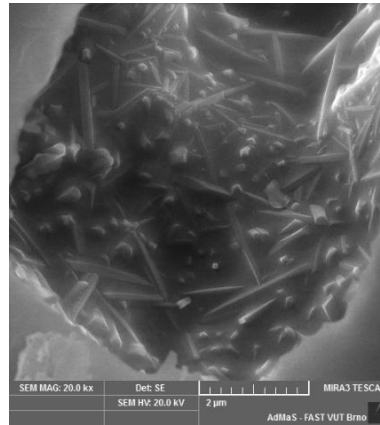


Obrázek 116 Mineralogické složení ostřiva MO45K, TPF je značen čárkovanou čarou

Ostřivo na bázi kaolínu KN83 obsahuje pouze mullit a skelnou fázi. Obsah mullitu se pohyboval v rozmezí od 55 do 60 %. Maximální obsah mullitu byl naměřen při použití přísady nano Al_2O_3 při výpalu na 1380 °C, a to 60 %. Při použití tripolyfosfátu výrazně narůstá obsah skelné fáze a obsah mullitu je pouze 50 %.

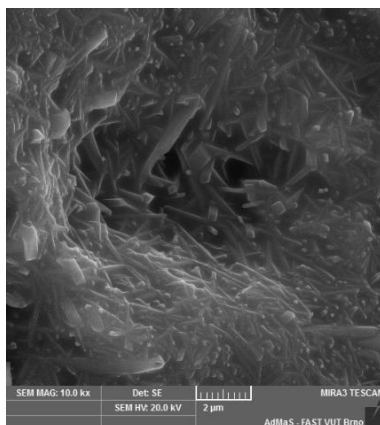


1380 °C, zvětšení 20 000x

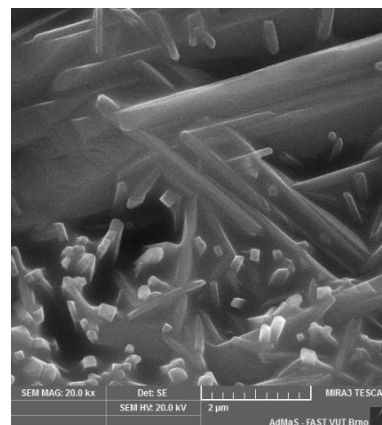


1380 °C, zvětšení 20 000x

Obrázek 117 SEM MO45K, modifikované přísadou nano Al_2O_3



1380 °C, zvětšení 10 000x



1380 °C, zvětšení 20 000x

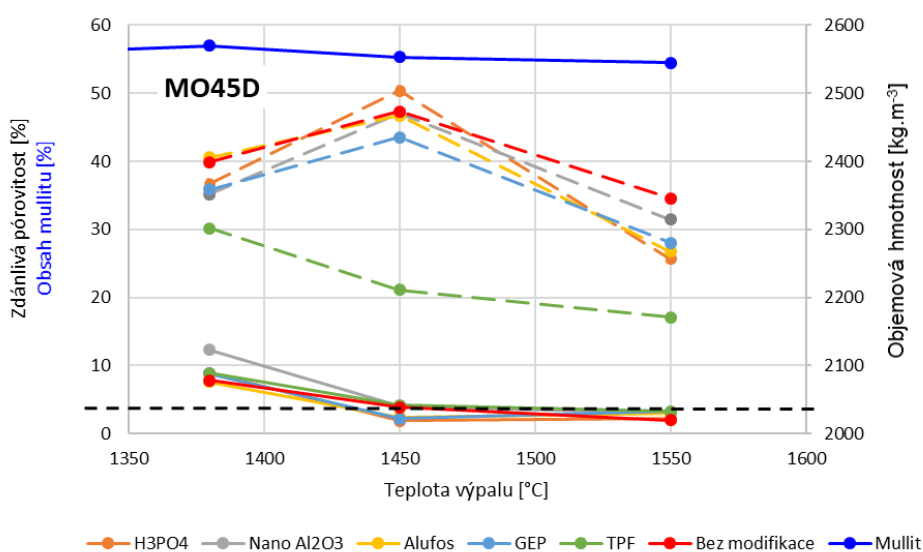
Obrázek 118 SEM MO45K, modifikované kyselinou fosforečnou

Na snímcích z elektronového rastrovacího mikroskopu je možné u ostřiva modifikovaného přísadou nano Al_2O_3 pozorovat shluky nedostatečně rozptýleného korundu, které jsou pravděpodobně důvodem vyšší zdánlivé pórovitosti při použití tohoto ostřiva při teplotách výpalu 1450 °C a 1550 °C, viz Obrázek 117. Výrobce udává velikost částic korundu v této přísadě 300-500 nm, což je vidět na snímku vlevo. Mullit je velmi dobře identifikovatelný u obou modifikačních přísad. Při použití kyseliny fosforečné mají jehlicovité krystaly mullitu velikost až 3 μm , při použití nano korundu je velikost krystalů mullitu menší a pohybuje se do 2 μm .

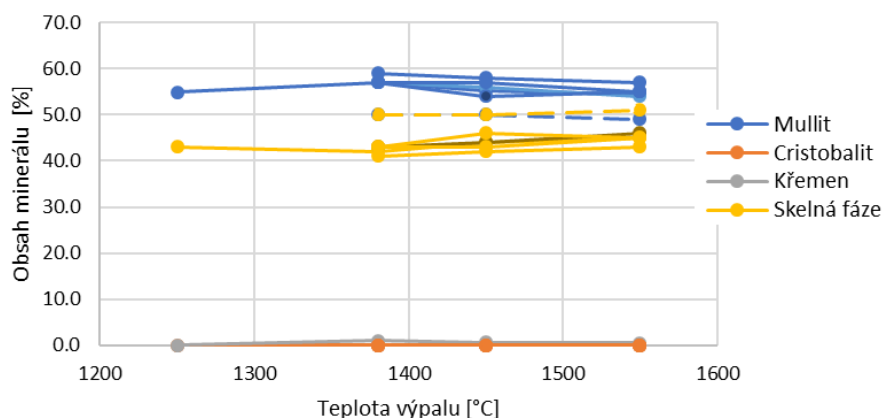
3.5.3.3 Ostřivo MO45D

Ostřivo MO45D se chová velmi podobně jako ostřivo MO45K. Vliv modifikačních přísad na zdánlivou pórovitost je patrný nejlépe u nejnižší teploty výpalu 1380 °C, kdy jejich přidavek objemovou hmotnost snižuje. Výjimku tvoří přísada nano Al_2O_3 , jejímž přidavkem se objemová hmotnost při teplotě 1380 °C a 1450 °C zvýšila. Nejvýraznější pokles objemové hmotnosti nastal při použití tripolyfosfátu sodného (TPF), a to už při teplotě výpalu 1380 °C.

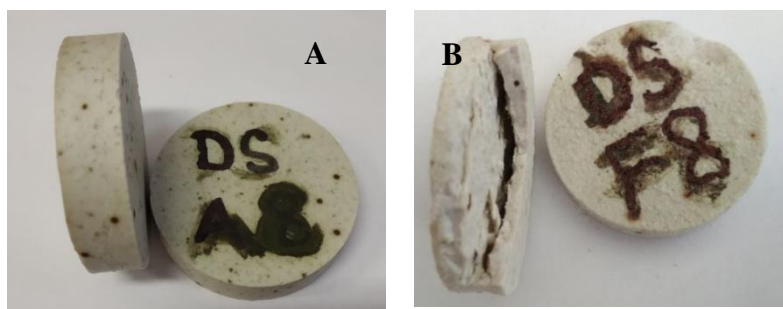
Zdánlivá pórovitost s rostoucí teplotou výpalu klesá, a to i přes to, že klesá objemová hmotnost. Stejně, jako u ostřiva MO45K, můžeme usuzovat na vznik sekundární, uzavřené, pórovitosti.



Obrázek 119 Vliv přísad na zdánlivou pórovitost, objemovou hmotnost a obsah mullitu v ostřivu



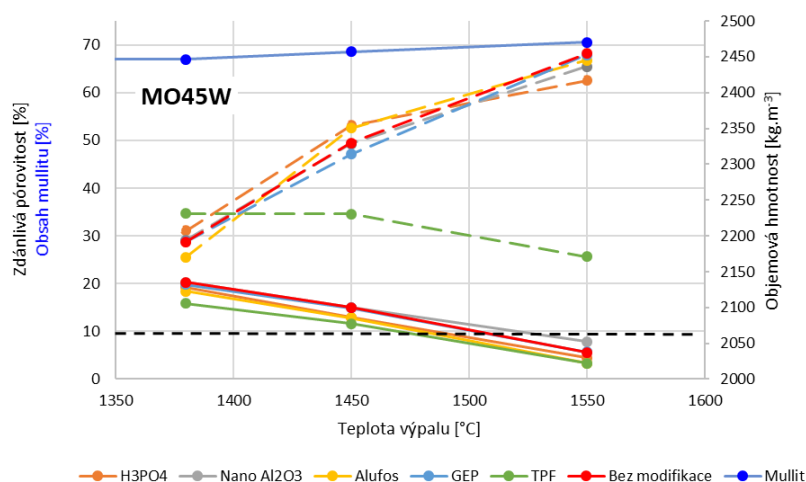
Obrázek 120 Mineralogické složení ostřiva MO45D, TPF je značen čárkovanou čarou



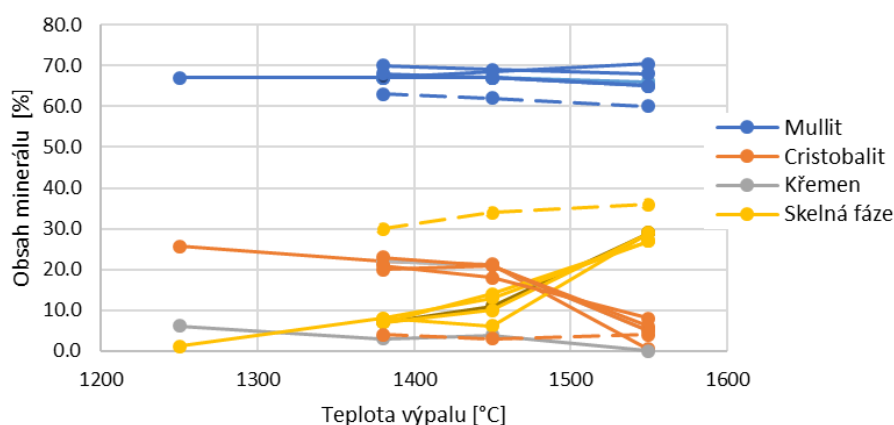
Obrázek 121 A) MO45D bez modifikace, B) Nadýmání ostřiva modifikovaného TPF

3.5.3.4 Ostřivo MO45W

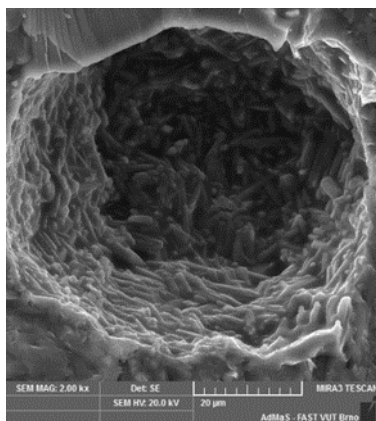
Ostřiva na bázi jílovce W-super mají zdánlivou pórovitost při výpalu na 1450 °C v rozmezí 11,6 %-15,0 % a při výpalu na 1550 °C v rozmezí 8 %-3,3 %. Z hlediska zdánlivé pórovitosti se neosvědčilo použití nano Al_2O_3 , při jehož použití zůstala pórovitost stejná jako u ostřiva nemodifikovaného, a nebo se dokonce zvýšila. Pro dosažení pórovitosti pod 5 % je vhodné použít modifikátor Alufos, nebo kyselinu fosforečnou. Tyto modifikátory snižují zdánlivou pórovitost, ale při jejich použití nedochází k poklesu objemové hmotnosti tak, jak je tomu u TPF.



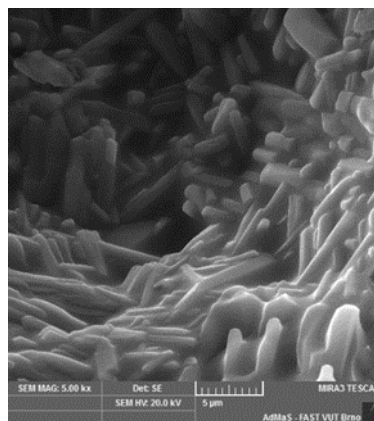
Obrázek 122 Vliv přísad na zdánlivou pórovitost, objemovou hmotnost a obsah mullitu v ostřivu



Obrázek 123 Mineralogické složení ostřiva MO45W, TPF je značen čárkovanou čarou

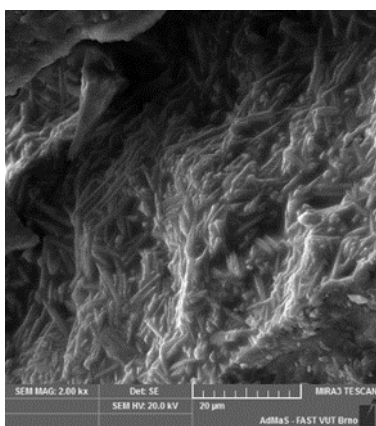


1550 °C, zvětšeno 2000x

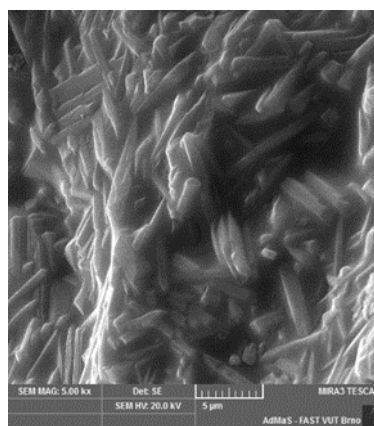


1550 °C, zvětšeno 5000x

Obrázek 124 SEM MO45W, modifikované Alufossem



1550 °C, zvětšeno 2000 x



1550 °C, zvětšeno 5000x

Obrázek 125 SEM MO45W, modifikované tripolyfosfátem sodným

Snímky z elektronového rastrovacího mikroskopu ukazují velmi podobnou strukturu ostřiva MO45W při použití tripolyfosfátu a při použití Alufosu. Habitus krystalů mullitu je snadno identifikovatelný, při použití TPF jsou krystaly mullitu více překryty skelnou fází. Velikost krystalů se v obou případech pohybuje mezi 5 µm a 10 µm.

3.5.4 Shrnutí vývoje vysocehlinitého ostřiva z podsítných frakcí W-super

V kapitole 3.5 je hledána cesta, jak využít podsítných podílů kvalitního jílovce W-super k výrobě vysocehlinitého ostřiva. Jako první byl testován vliv granulometrie ostřiva na jeho výslednou hutnost po výpalu. Testovány byly jak samotné podsítné frakce, tak také podsítné frakce s přídavkem suroviny navyšující obsah Al_2O_3 , kterou byl odpadní mullit Motim.

Výsledky testů ukázaly, že frakce, stejně jako lisovací vlhkost granulátu, hutnost ostřiva po výpalu významně ovlivňuje. Čím hrubší frakce jílovce byla použita, tím byla výsledná hutnost ostřiva vyšší. Testováním podsítných podílů různého stáří bylo prokázáno, že odležením jílovce dochází k „nakypřování“ jeho struktury a důsledkem je jeho nižší hutnost po výpalu. Pro přípravu ostřiv je výhodnější použít čerstvých podsítných podílů a minimalizovat množství vody v drolence, určené ke zpracování na briketačním lisu.

Po otestování podsítných podílů jílovce W-super byly testovány další kaolinitické suroviny. Při výpalu 1450 °C bylo dosaženo hranice zdánlivé pórovitosti 5 % u kaolínu DS1 a KN83. Při teplotě výpalu 1550 °C bylo této hranice dosaženo u všech testovaných surovin, až na jílovec W-super, který vykazoval zdánlivou pórovitost 5,6 %, ale obsahoval nejvyšší množství mullitu (70,5 %). Pro snížení zdánlivé pórovitosti u tohoto ostřiva by bylo nutné zvýšit vypalovací teplotu, anebo doplnit do receptury modifikační přísadu, snižující teplotu slinutí tohoto jílovce.

Jako modifikační přísady se velmi dobře osvědčily tripolyfosfát sodný a H_3PO_4 . Při použití TPF bylo u ostřiva MO45K dosaženo zdánlivé pórovitosti 5,6 % již při teplotě výpalu 1250 °C. U ostřiva MO45W byla po výpalu na 1550 °C dosažena pórovitost 3,3 %.

Provedené experimenty prokázaly, že vysocehlinité ostřivo je možné připravit z kaolínů a odpadního mullitu Motim výpalem na teplotu 1450 °C a že vysocehlinité ostřivo na bázi podsítných frakcí jílovce W-super a odpadního mullitu je možné připravit výpalem na teplotu 1550 °C při použití modifikační přísady.

3.6 Poloprovozní ověření výroby vysocehlinitého ostřiva

Z vybraných kaolinitických surovin (DS1, KN83, GP3 a W-super) bylo připraveno mullitové ostřivo s obsahem Al_2O_3 nad 45 %. Jako korekční suroviny na zvýšení obsahu oxidu hlinitého bylo použito mullitového prachu Motim. Ostřivo bylo připraveno dvojí technologií, tažením na šnekovém lisu a suchým lisováním na briketačním lisu.

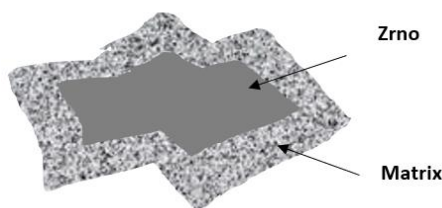
Tvarovky zpracované tažením na šnekovém lisu byly páleny v **tunelové peci** a pro ověření vlivu opakovaného výpalu byly jeho vlastnosti testovány i po jeho druhém vypálení v tunelové peci. Všechny testy proběhly po podrcení vypálených tvarovek na frakce používané v dalších technologiích. Výpaly vzorků jsou označovány jako T (tunelová pec) a nebo TT (dvojitý výpal v tunelové peci).

Na stejných recepturách byla ověřena technologie výroby ostřiva, které bylo lisováno v briketačním lisu a páleno v **šachtové peci**. Pro ověření vlivu opakovaného výpalu byly vlastnosti ostřiva testovány i po jeho druhém vypálení v šachtové peci. Všechny testy proběhly po podrcení vypálených tvarovek na frakce používané v dalších technologiích.

Tyto zkušební vzorky jsou označovány jako S (šachtová pec), nebo SS (dvojitý výpal v šachtové peci).

3.6.1 Pórová struktura poloprovozně páleného ostřiva

Po podrcení ostřiva vypáleného v tunelové peci byla jasně viditelná segregace kaolínových zrn od matrixu vzniklého smícháním Motimu s kaolinitickou surovinou, viz Obrázek 126. Výjimku tvořil kaolín DS1. Z důvodu této segregace byla pórová struktura materiálu stanovena jak na zrnech (značeno Z), tak na matrixu (značeno M).



Obrázek 126 Průřez vypáleného ostřiva z tunelové pece po podrcení

Tabulka 50 Charakteristiky ostřiva po prvním a druhém výpalu v tunelové peci, vysokotlaká rtuťová porozimetrie

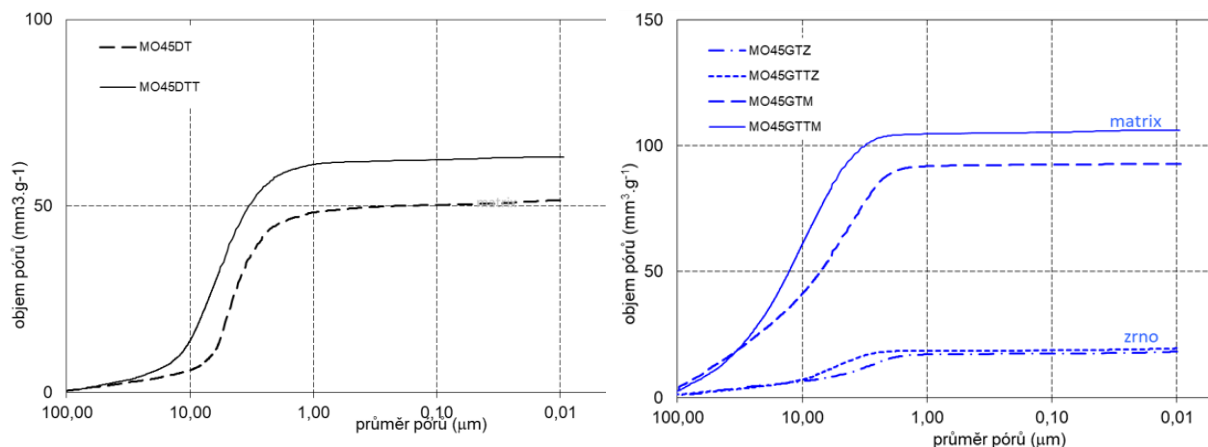
MO45	DT	DTT	WTZ	WTTZ	WTM	WTTM
Měrný objem pórů [$\text{mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]	51,7	63,1	8,8	17,3	103,8	97,7
Měrný povrch pórů [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	0,3	0,1	0,1	2,0	0,5	0,4
Průměrná velikost póru [μm]	4,3	6,3	13,3	0,0	22,9	24,4
Zdánlivá pórovitost [%]	11,7	18,2	2,3	4,2	22,5	21,1
Objemová hmotnost [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	2,259	2,884	2,562	2,433	2,169	2,160

Tabulka 51 Charakteristiky ostřiva po prvním a druhém výpalu v tunelové peci, vysokotlaká rtuťová porozimetrie

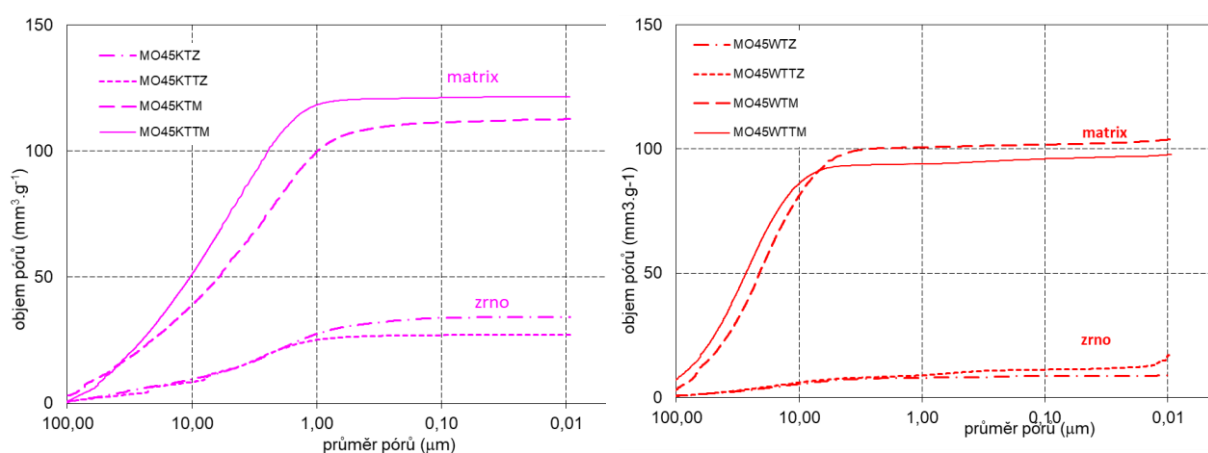
MO45	GTZ	GTTZ	GTM	GTTM	KTZ	KTTZ	KTM	KTTM
Měrný objem pórů [$\text{mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]	18,3	19,5	92,8	106,1	34,2	27,0	112,6	121,6
Měrný povrch pórů [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,0	0,4	0,2
Průměrná velikost póru [μm]	2,7	4,8	4,8	10,6	2,4	22,1	1,8	3,6
Zdánlivá pórovitost [%]	4,7	4,9	20,9	22,7	8,2	6,8	23,8	24,8
Objemová hmotnost [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	2,547	2,524	2,251	2,141	2,393	2,515	2,117	2,039

Jediné ostřivo, které bylo po výpalu a podrcení homogenní, bylo ostřivo vypálené z kaolínu DS1. Zrna kaolínu nebylo možné odlišit od matrixu. Zdánlivá pórovitost ostřiva byla 11,7 %. Po druhém výpalu se pórovitost zvýšila na 18,2 %. Stejný trend nárůstu pórovitosti byl zaznamenán u kaolínu GP3 a kaolínu KN83. Druhý výpal měl pozitivní vliv pouze na ostřivo z jílovce W-super, a to pouze na jeho zrno, ne na matrix. Na základě tohoto stanovení je možné konstatovat, že dvojitý výpal v tunelové peci není vhodný.

Rozdíly v pórovitosti matrixu a zrna u jednotlivých typů ostřiva jsou patrné na dalších obrázcích, zrno má vždy nižší pórovitost než matrix. Jako perspektivní surovina se jeví kaolín DS1. Ostatní ostřiva je možné nazvat ostřivy kompozitními, u nichž není zdánlivá pórovitost homogenní.



Obrázek 127 Vliv opakovaného výpalu v tunelové peci na pórovitost ostřiva



Obrázek 128 Vliv opakovaného výpalu v tunelové peci na pórovitost ostřiva

Distribuce velikosti pórů metodou vysokotlaké rtuťové porozimetrie byla stanovena také na poloprovozně vypáleném ostřivu v šachtové peci. Nejnižší zdánlivá pórovitost byla naměřena na ostřivu, které bylo připraveno z kaolínu KN83 (ZP=15,5 %), při použití jílovce W-super byla zdánlivá pórovitost vyšší než 30 %. Ostřivo z jílovce W-super obsahuje po jednom výpalu póry od velikosti 0,04 až do 100 μm , nejmenší průměrná velikost póru (0,2 μm) byla naměřena u ostřiva z kaolínu KN83. Přidání kyseliny fosforečné ke kaolínu KN83 snížilo zdánlivou pórovitost u tohoto ostřiva z 30 % na 15,5 %.

Vysokotlaká rtuťová porozimetrie byla provedena také na vzorcích vypálených v šachtové peci po prvním i po opakovaném výpalu.

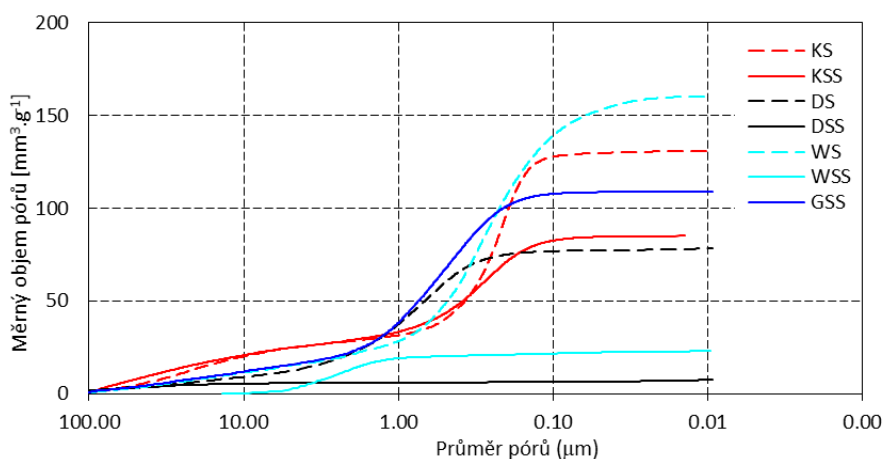
Tabulka 52 Charakteristiky ostřiva po prvním výpalu v šachtové peci, vysokotlaká rtuťová porozimetrie

	MO45DS	MO45WS	MO45GS	MO45KS
Měrný objem pórů [$\text{mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]	78,5	160,2	130,6	65,6
Měrný povrch pórů [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	0,77	3,54	1,89	0,72
Průměrná velikost póru [μm]	0,7	0,3	0,2	1,8
Zdánlivá pórovitost [%]	17,6	31,0	26,9	18,5
Objemová hmotnost [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	2,238	1,934	2,062	2,360

Nejnižší zdánlivá pórovitost byla naměřena na ostřivu, které bylo připraveno z jílu DS1 (ZP=2 %), při použití kaolínu GP3 byla i po dvojitým výpalu v šachtové peci zdánlivá pórovitost vyšší než 20 %. Velmi dobré pórovitosti (5,6 %) bylo dosaženo u ostřiva z jílovce W-super. Ostřivo z jílovce W-super obsahuje póry velikosti 1,4 – 5,4 μm , nejmenší průměrná velikost póru (0,3 μm) byla naměřena u ostřiva z kaolínu KN83.

Tabulka 53 Charakteristiky ostřiva po prvním a druhém výpalu v šachtové peci, vysokotlaká rtuťová porozimetrie

	MO45GSS	MO45WSS	MO45KSS	MO45DSS
Měrný objem pórů [$\text{mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]	108,8	23,4	85,5	7,5
Měrný povrch pórů [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	0,89	0,41	1,07	0,26
Průměrná velikost póru [μm]	0,5	3,0	0,3	139,0
Zdánlivá pórovitost [%]	23,4	6,6	13,6	1,9
Objemová hmotnost [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	2,149	2,394	2,179	2,549



Obrázek 129 Vliv opakovaného výpalu v šachtové peci na pórovitost ostřiva

Vliv opakovaného výpalu v šachtové peci je patrný na následujícím obrázku. Druhý výpal dramaticky snižuje zdánlivou pórovitost ostřiva a zlepšuje jeho fyzikálně mechanické vlastnosti u všech použitých surovin.

3.6.2 Charakteristiky hutnosti

Po prvním výpalu briket v šachtové peci nebylo dosaženo uspokojivých výsledků. Zdánlivá pórovitost ostřiv se pohybovala od 10 % u ostřiva MO45D až po 17 % u ostřiva MO45KS. Po provedení druhého výpalu byla hutnost ostřiva nižší a na těchto ostřivech byly provedeny další zkoušky.

Tabulka 54 Charakteristiky ostřiva po druhém výpalu v šachtové peci

	MO45GSS	MO45KSS	MO45DSS	MO45WSS
Mullitu [%]	69	71	59	68
Cristobalit [%]	25	25	0	14
Křemen [%]	1	1	0	2
Skelná fáze [%]	5	3	41	16
TDZ 1400/2	-0,60	-0,58	-0,34	-0,35
TDZ 1500/2	-1,35	-1,54	-0,34	-0,21

Výsledky po druhém výpalu již naplňují zadané cíle. Ostřivo z kaolínu DS1 a mullitu Motim s označením MO45DSS dosáhlo při druhém výpalu výsledné zdánlivé pórovitosti 1,9 %. Ostřivo z jílovce W-super s označením MO45WSS dosáhlo zdánlivé pórovitosti 6,6 %. V tomto případě hranice splněna nebyla, ale vzhledem k tomu, že jde o ostřivo z podsítných podílů jílovce W-super, má vysoký potenciál. Další dvě ostřiva na bázi kaolínů KN83, GP3 výrazného zlepšení po druhém výpalu nedosáhla a kritérium zdánlivé pórovitosti 5 % překročila. Struktura ostřiva po druhém výpalu v šachtové peci je uvedena níže, viz Obrázek 130.



Obrázek 130 Vysocehlinité ostřivo po druhém výpalu v šachtové peci

3.6.3 Shrnutí výsledků poloprovozních zkoušek

Při poloprovozních výpalech vysocehlinitého ostřiva bylo prokázáno, že výpal materiálu, zpracovaného plastickou cestou a páleného v tunelové peci, není pro přípravu ostřiva s nízkou zdánlivou pórovitostí vhodný, a to ani po dvojitým výpalu materiálu. Při následném drcení pálených kusů dochází ke vzniku ostřiva, charakteristického jinou pórovitostí na povrchu a jinou pórovitostí uvnitř zrna ostřiva, jak ukazuje Obrázek 126.

Při přípravě ostřiva z drolenky, lisované na briketačním lisu, se podařilo vyrobit ostřivo se zdánlivou pórovitostí pod 5 % a s obsahem mullitu 59 %, z kaolínu DS1 v kombinaci s odpadním mullitem Motim. Z podsítných podílů jílovce W-super s odpadním mullitem Motim, se podařilo připravit dvojitým výpalem v šachtové peci vysocehlinité ostřivo s pórovitostí 6,6 % a s

obsahem mullitu 68 %. Tato ostřiva byla připravena bez použití modifikačních přísad, testovaných v kapitole 3.5.3. Dá se proto předpokládat, že pokud bude modifikační přísada v receptuře s podsítnými frakcemi jílovce W-super použita, zdánlivá pórovitost pod stanovenou hodnotu 5 % klesne. Toto tvrzení je podloženo výsledky z kapitoly 3.5.3.4, kdy při použití modifikační přísady Alufos klesla zdánlivá pórovitost ostřiva na 3,3 %.

4 ŽÁROBETONY

4.1 Vliv obsahu cementu na základní charakteristiky ŽB

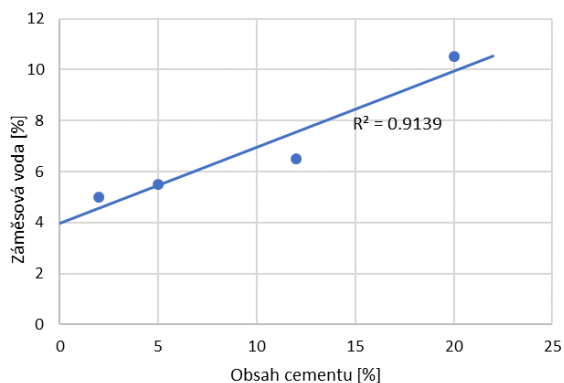
4.1.1 Příprava zkušebních těles

V rámci této kapitoly byla testována sada žárobetonů s různým obsahem CaO v receptuře. Cílem bylo prakticky ověřit vliv CaO, potažmo cementu na základní charakteristiky žárobetonu. Vstupními surovinami pro přípravu zkušebních těles bylo ostřivo pálené z kaolínu frakce 0-6 mm, šamotové ostřivo frakce 0-0,1 mm, reaktivní oxid hlinitý, mikrosilika, hlinitanový cement s obsahem Al_2O_3 71 % a plastifikátor, zajišťující dobrou zpracovatelnost betonové směsi a optimální rychlost tuhnutí a tvrdnutí žárobetonu.

Tabulka 55 Použité receptury

Receptura	RCC	MCC	LCC	ULCC	Frakce [mm]
Pálený kaolín [%]	70	65	65	70	0 – 6
Jemně mletý šamot [%]	10	10	14	10	0 – 0,1
Reaktivní oxid hlinitý [%]		8	10	10	
Mikrosilika [%]		4	5	8	
Plastifikátor [%]		1	1	0,7	
Hlinitanový cement 71 % Al_2O_3 [%]	20	12	5	2	
Σ	100	100	100	100,7	

Po přesném navážení vstupních surovin byla nejdříve suchá žárobetonová směs homogenizována v míchačce s nuceným mícháním a následně byla přidávána voda. Míchání probíhalo cca 5 minut. Před uložením směsí do forem a před jejich vibrací, byla u každého připraveného žárobetonu ověřena jeho konzistence dle EN 1402–4. Množství vody potřebné pro dosažení normální konzistence bylo ovlivněno množstvím použitého hlinitanového cementu, množstvím mikropřísad a množstvím přidávaného plastifikátoru. Potřebné množství záměsové vody klesalo s klesajícím obsahem cementu v receptuře, Obrázek 131. Připravené hmoty byly naplněny do forem a zavibrovány, viz Obrázek 132.



Obrázek 131 Vliv obsahu cementu na množství záměsové vody



Obrázek 132 Příprava zkušebních těles

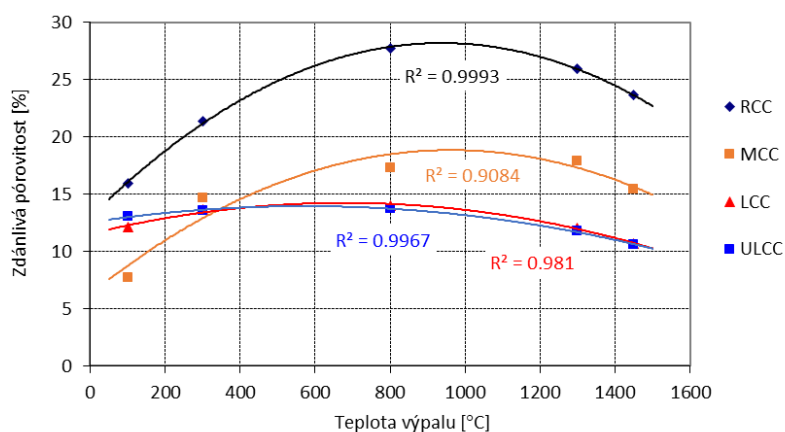
Po 24 hodinách tuhnutí a tvrdnutí vzorků byly vzorky vysušeny v sušárně při teplotě 110 °C a následně byly vypáleny na teplotu 300, 800, 1300 a 1450 °C.

Vzorky pro stanovení únosnosti v žáru byly páleny na 1450 °C, vzorky pro stanovení pevnosti v tahu za ohybu za studena a za zvýšených teplot byly vypáleny na teplotu 600 °C. Výpal byl proveden v elektrické superkantalové peci Clasic CZ, byl lineární 5,5 °C za minutu, výdrž na teplotě byla zadána na 5 hodin. Chladnutí bylo pozvolné a samovolné.

4.1.2 Výsledky měření

Rozsah experimentu byl poměrně široký. Byly stanovovány charakteristiky žárobetonu za normálních i zvýšených teplot. Níže jsou diskutovány charakteristiky hutnosti, pevnost v tlaku i v tahu za ohybu, trvalé délkové změny v žáru i únosnost v žáru.

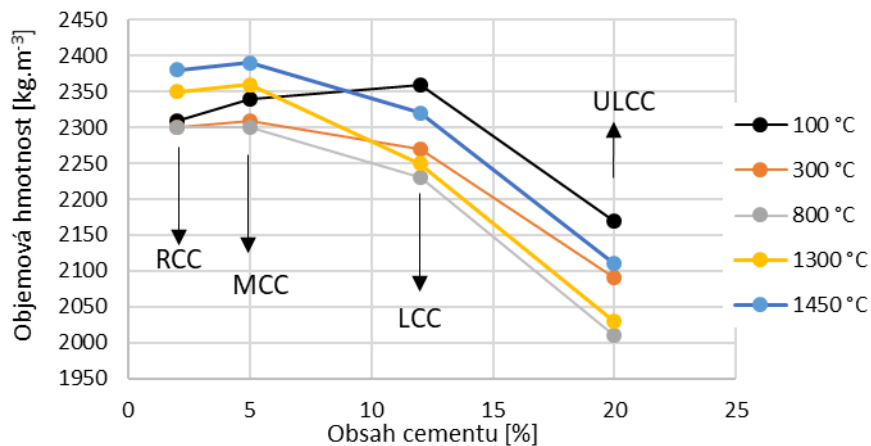
Charakteristiky hutnosti byly stanoveny metodou hydrostatického vážení dle ČSN EN 993-1. Stanovena byla objemová hmotnost, zdánlivá pórovitost, nasákavost a zdánlivá hustota.



Obrázek 133 Zdánlivá pórovitost žárobetonu v závislosti na teplotě výpalu

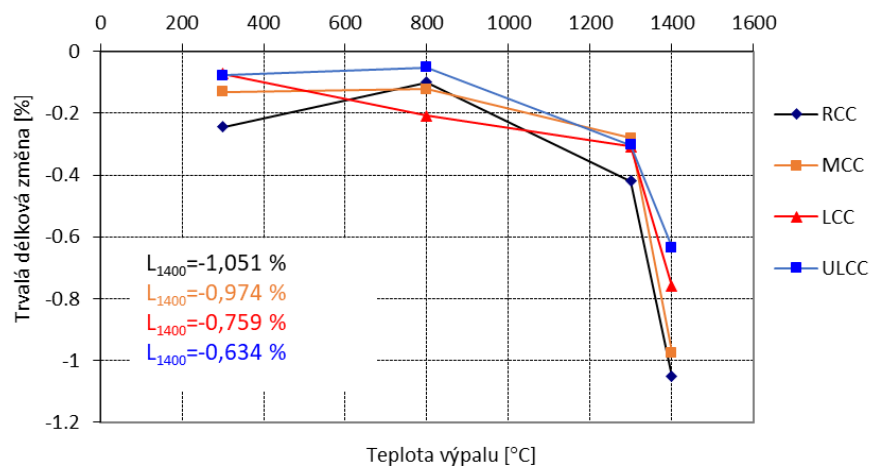
Obrázek 133 ukazuje klesající zdánlivou pórovitost žárobetonu s klesajícím obsahem cementu a tím také s klesajícím množstvím záměsové vody v receptuře. Jak dokumentují spojnice trendu (Obrázek 133) zdánlivá pórovitost RCC a MCC žárobetonu do teploty cca 900 °C

narůstá. Tento nárůst je způsoben rozkladem hydrátů vznikajících při hydrataci cementu. Při tomto rozkladu dochází ke smršťování materiálu a tím také ke změně jeho pórové struktury. 2% dávka cementu již toto smršťování nezpůsobuje. Zdánlivá pórovitost u LCC a ULCC žárobetonů se pohybovala mezi 10 % a 14 % a vlivem výpalu klesala. Žárobeton MCC má zdánlivou pórovitost po výpalu na max. teplotu 15,4 % a RCC má 23,6 %. Obsah cementu má vliv na objemovou hmotnost a ovlivňuje tak všechny ostatní parametry žárobetonu, viz Obrázek 134.



Obrázek 134 Závislost objemové hmotnosti na teplotě výpalu

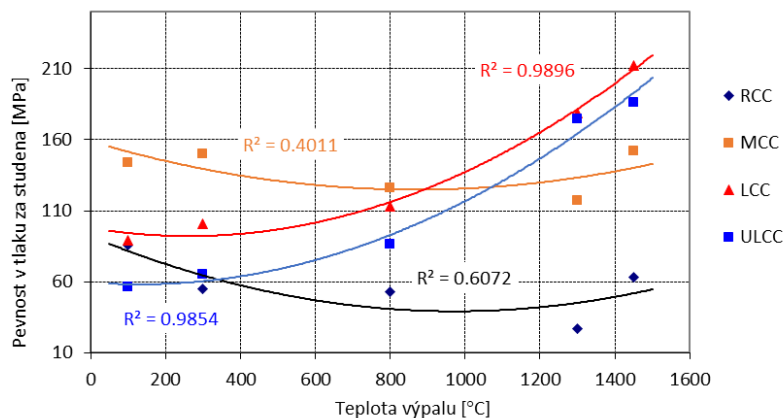
Trvalé délkové změny byly stanoveny podle normy ČSN EN 993-10 (72 6020) na zkušebních tělesech tvaru krychle s hranou 70 mm, doba výdrže na teplotě byla 5 hodin. Trvalá délková změna je ovlivněna množstvím cementu v receptuře. Nejlepší vlastnosti v tomto směru vykazoval ULCC žárobeton.



Obrázek 135 Trvalé délkové změny v žáru

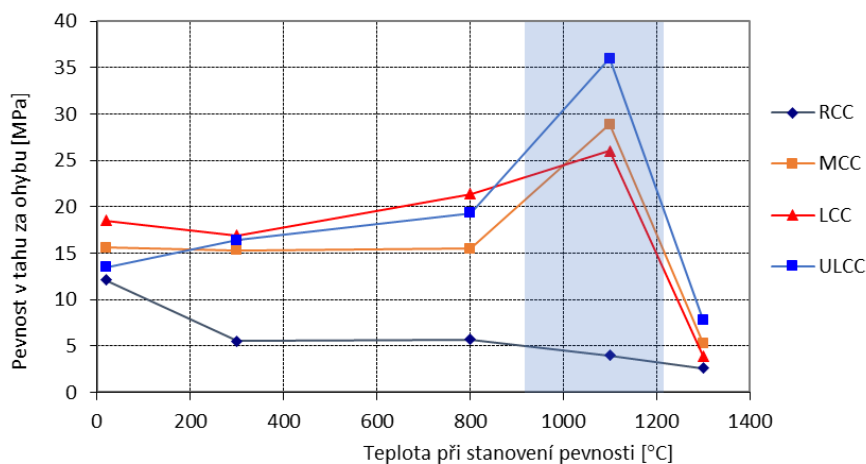
Další sledovanou charakteristikou je **pevnost**. Stanovena byla pevnost v tlaku a pevnost v tahu za ohybu za studena a za zvýšených teplot. Pevnosti byly stanoveny podle ČSN EN 993-5,6 a 7. Pevnost v tlaku za studena úzce souvisí s objemovou hmotností žárobetonu. Nejvyšší pevnosti

byly zaznamenány v žárobetonů s nízkým a ultra nízkým obsahem cementu, viz Obrázek 136. Pevnosti se po výpalu na 1450 °C vyšplaly až na 212 MPa. Vysoké pevnosti jsou způsobeny také obsahem mikrosiliky a obsahem jemně mletého oxidu hlinitého v receptuře. Mikrosilika při teplotách výpalu nad 800 °C slinuje, zaplňuje póry a vytváří pevnou hutnou mikrostrukturu žárobetonu.



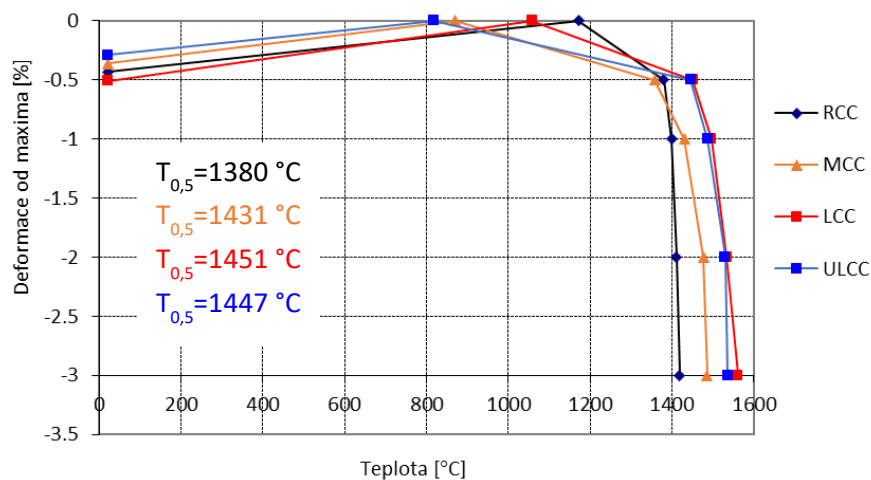
Obrázek 136 Pevnost v tlaku za studena v závislosti na teplotě výpalu

Výsledky zkoušky pevnosti v tahu za ohybu za normálních a zvýšených teplot dokumentují, že u žárobetonu RCC došlo při teplotě výpalu nad 800 °C k destrukci hydraulické vazby a k dalšímu nárůstu pevností nedošlo, viz Obrázek 137. U ostatních žárobetonů došlo při výpalu na teplotu 1100 °C k nárůstu pevností vlivem vznikající keramické vazby. Nejnižší byla pevnost při teplotě 1300 °C, kdy se vzorky RCC a MCC již dostávají do pyroplastického stavu.



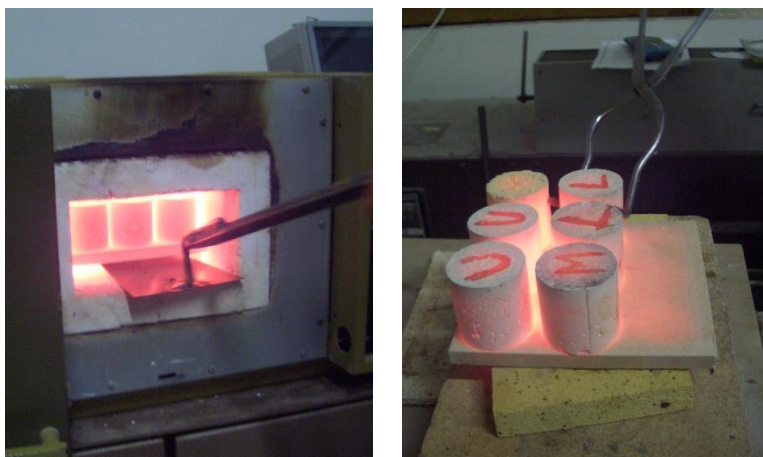
Obrázek 137 Pevnost v tahu za ohybu za zvýšených teplot

Únosnost v žáru byla stanovena na válečcích, které měly průměr i výšku 50 mm. Pro potřeby zkoušky v nich byl vyvrtán otvor průměru 12 mm. Bylo potvrzeno, že únosnost v žáru závisí na množství cementu v receptuře. Nejlépe obstály žárobetony LCC a ULCC, viz Obrázek 138.



Obrázek 138 Únosnost v žáru

Poslední provedenou zkouškou na žárobetonech bylo stanovení **odolnosti žárobetonu vůči změnám teplot**. Zkouška byla provedena dle ČSN EN 993-11 Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné - Část 11: Stanovení odolnosti proti náhlým změnám teploty.



Obrázek 139 Zkušební tělesa při stanovení odolnosti proti náhlým změnám teploty

Zkouška byla provedena na válcových tělesech, výška i průměr vzorku byly 50 mm. Tělesa byla před zkouškou vypálena na 600 °C.

Běžný žárobeton RCC vykazoval vznik vlasových trhlin po obvodu vzorku již po druhém cyklu, trhliny se postupně zvětšovaly, po 30 cyklech se vzorek nerozpadl.

Žárobeton MCC vykazoval vlasové trhliny až po 6. cyklu, trhliny se s přibývajícím cykly zvětšovaly, po 20. cyklu se velikost ani počet trhlin již neměnily.

Žárobeton LCC vykazoval první vlasové trhlinky po 6. cyklu. Tyto trhlinky se přestaly dále vyvíjet po 10. zatěžovacím cyklu.

U žárobetonu ULCC došlo ke vzniku pouze několika vlasových trhlinek po 10. zatěžovacím cyklu. Tyto trhlinky se dále již nezvětšovaly, ani nenarůstal jejich počet.

Přestože materiály při zkoušce reagovaly na změny teplot odlišně, všechny zkoušené žárobetony je možné označit jako odolné vůči změnám teplot.

4.2 Testování křemičitých solů

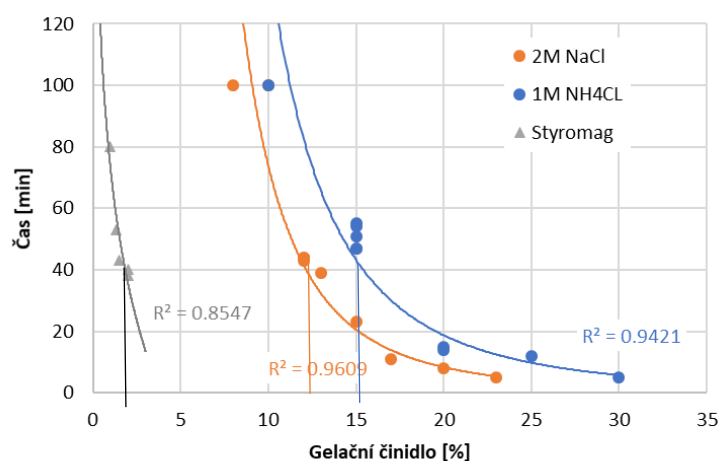
V této etapě bylo popsáno reologické chování křemičitých solů s různými gelačními činidly. Cílem práce bylo nalezení vhodné dávky gelačního činidla pro daný sol. Vhodnost a dávkování činidla bylo posuzováno na základě počátku gelace a na délce trvání gelačního procesu. Minimální čas počátku gelace byl stanoven na 10 minut. Vlastní gelace měla být ukončena do 60 minut od vmíchání gelačního činidla. Pro každý sol bylo stanoveno optimální dávkování gelačních činidel (NH_4Cl , NaCl , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a Styromag - MgO). Styromag je pevná látka, jemně mleté MgO . Tekutá gelační činidla byla testována v různých koncentracích.

Soly byly dodány různými výrobci, lišily se velikostí částic, koncentrací částic a stabilizačním iontem, pH viz Tabulka 56.

Tabulka 56 Testované soly

Koloidní silika	Stabilizace	Obsah SiO_2 [%]	pH
Ludox HS-40	Na^+	40,0	9,8
LEVASil CS30-125 MS	Na^+	29,3	9,8
LEVASil CS40-125	Na^+	39,5	10,2
Köstrosol 1530	Na^+	29,1	9,8

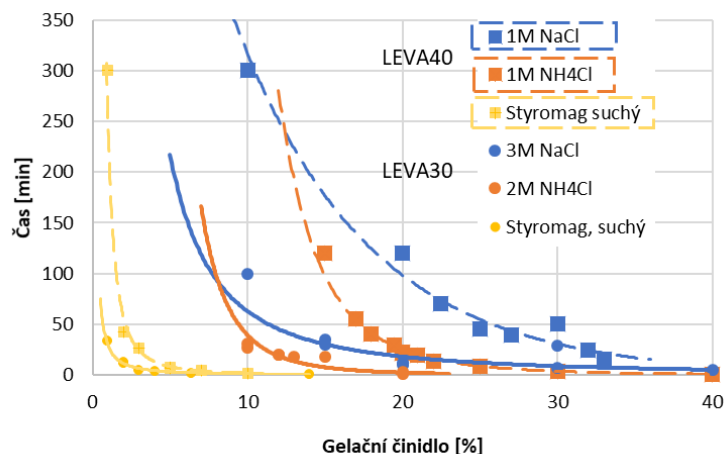
Koloidní silika od společnosti Sigma Aldrich **Ludox HS-40** má průměrnou velikost částic 12 nm, koncentrace částic ve vodném roztoku je 40 %. Tento koloidní roztok je pro gelační proces velmi vhodný. Gelační proces probíhá vhodně při použití gelačního činidla NaCl ve dvoumolární koncentraci, při použití NH_4Cl v jednomolární koncentraci a při použití MgO v dávce mezi 1-2 %. Dávkování gelačního činidla v podobě prášku bylo možné. Při jeho správné dávce nebyl s jeho homogenizací v solu problém. Naopak dusičnan vápenatý nebylo možné z důvodu okamžité gelace použít.



Obrázek 140 Gelační křivky křemičitého solu Ludox HS40

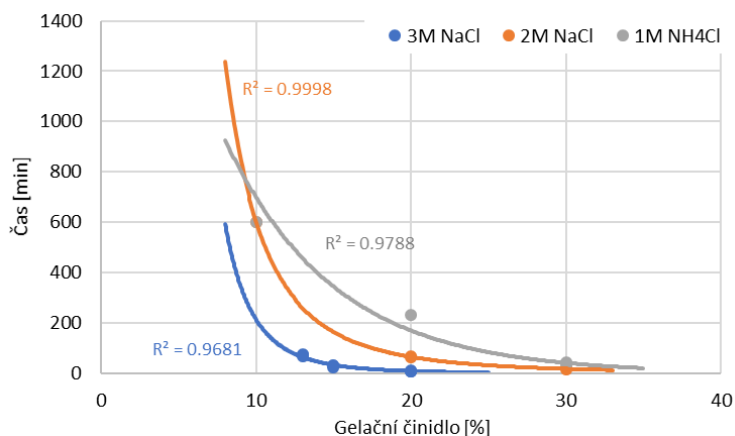
Koloidní silika **Levasil HS** nadnárodní společnosti Nouryon je pro gelaci velmi dobře použitelná jak ve 30% tak ve 40% koncentraci. Velikost pevných částic v roztoku je 12,5 nm, stabilizačním

iontem je stejně jako u Ludoxu sodný kationt, velmi podobné je také pH (9,8; 10,2) vodných roztoků. Tyto siliky jsou si podobné a dobře reagují se stejnými gelačními činidly. Níže můžeme dobře pozorovat vliv koncentrace pevných částic solu na gelační proces. Je patrné, že při vyšších koncentracích pevných částic je narušení rovnováhy v solu jednodušší. Pro nastartování gelace je potřeba nižší dávky, nebo nižší koncentrace gelačního činidla. Dávkování gelačního činidla a jeho efekt je možné odečíst z gelačních křivek, viz Obrázek 141



Obrázek 141 Gelační křivky, Levasil CS30, CS40

Köstrosol 1530 dodávaný společností Chemiewerk Bad Kostritz obsahuje částice velikosti 15 nm. Koncentrace částic v roztoku je 30 %. Stabilizovány jsou sodným iontem, pH roztoku se blíží 10. Jedná se tedy o produkt velmi podobný produktům předcházejícím a velmi podobně se také chová s gelačními činidly. Pro další práci s tímto solem byl jako gelační činidlo (GČ) doporučen tří a dvou molární roztok NaCl a jednomolární roztok NH₄Cl. Po gelaci vznikal pevný, čirý gel.



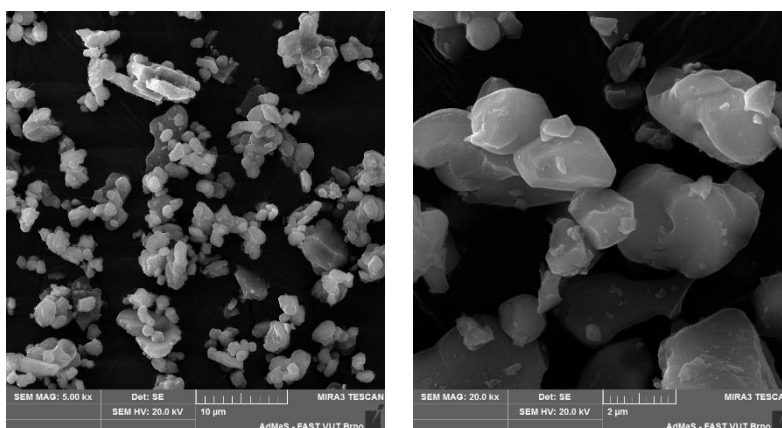
Obrázek 142 Gelační křivky, Köstrosol 1530

4.3 Testování solů s mikroplnivem

V tomto experimentu byla gelace solu ověřena v přítomnosti mikroplniva. Jako mikroplnivo bylo vybráno reaktivní Al_2O_3 (RA) od předního dodavatele korundových ostřiv a mikroplniv Nabaltec. Jedná se o monomodální α - Al_2O_3 , maximální velikost zrna je 5,5 μm . Dalším testovaným mikroplnivem byl matrix. Matrixem je označeno mikroplnivo s optimální křivkou zrnitosti. Matrix byl složen z několika hlinitých (Al_2O_3) mikroplniv s různou granulometrickou křivkou a také z mikrosiliky (SiO_2).

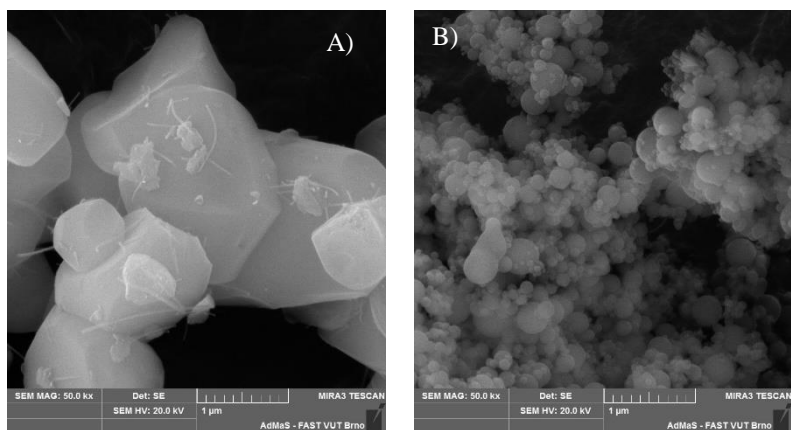
Z mikroplniva a solu byla připravena suspenze optimální konzistence. Konzistence byla ověřována průtokem daného objemu suspenze výtokovým otvorem průměru 3 mm. Jelikož viskozita testovaných solů nebyla stejná, lišila se také počáteční dávka solu. Konzistence suspenze tvořené mikroplnivem a solem byla ve všech případech stejná. Do připravené suspenze bylo přidáváno GČ v různých dávkách a konzistencích vycházejících z výsledků uvedených v předešlé kapitole. Byla vytvořena zkušební tělesa 20x20x120 mm, na kterých bylo sledováno délkové smrštění při sušení. Počátek a konec gelace byl ověřován na tabletách průměru 40 mm.

V této části experimentu již nebyly testovány soly se 40% koncentrací částic, které byly méně stabilní.



Obrázek 143 Reaktivní α - Al_2O_3

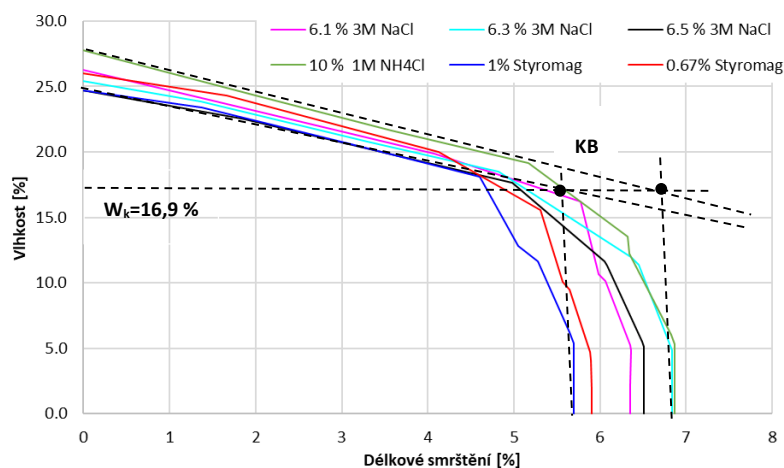
Pro každý sol byly připraveny dvě sady zkušebních těles, tablety průměru 40 mm a trámečky 20 x 20 x 120 mm. Trámečky byly měřeny a váženy v průběhu sušení a nakonec byly vysušeny v sušárně při teplotě 105 °C do nulové vlhkosti. Výsledek experimentu byl velmi podobný Bigotově křivce, která se používá v keramice pro stanovení citlivosti materiálu k sušení. Soly byly testovány jak s reaktivním α - Al_2O_3 , tak s matrixem.



Obrázek 144 Ukázka použitých mikroplniv: A) reaktivní oxid hlinitý, B) mikrosilika

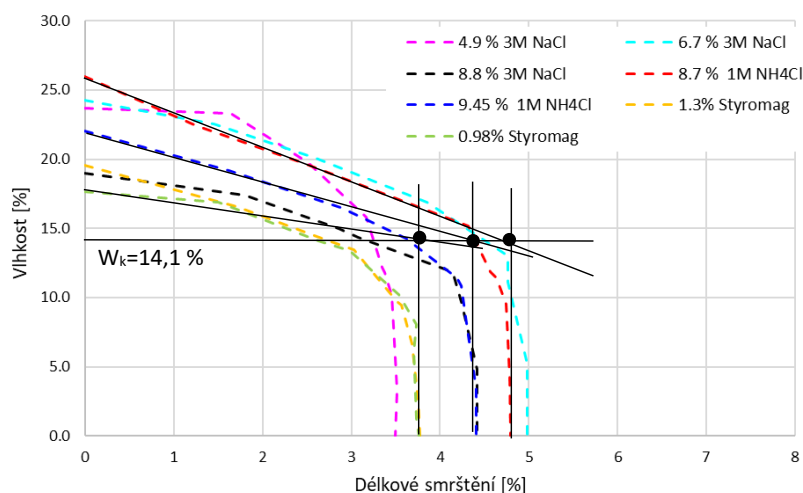
4.3.1 Křemičitý sol Levasil 30

Sol s velikostí částic 12,5 µm, koncentrací 30 % a stabilizačním iontem Na^+ . U tohoto solu byla s RA ověřena tři GČ v různých dávkách, viz Obrázek 145. Počáteční vlhkost materiálu se pohybovala od 24,7 % do 27,8 %. Celkové délkové smrštění závisí na počáteční vlhkosti. Čím méně vlhkosti do systému vstupuje, tím méně jí musí ze systému odejít a tím menší je délkové smrštění materiálu. Délkové smrštění se u koloidní siliky Levasil 30 pohybuje v rozmezí 5,7 až 6,9 %. Jak ukazuje obrázek níže, existuje určitá hodnota vlhkosti W_k , při které se smršťování výrazně zpomaluje. Tato vlhkost nezávisí na počáteční vlhkosti ani na použitém GČ. Pro všechny vlhkosti a pro všechna gelační činidla byla tato vlhkost okolo 17 %, viz Obrázek 145. Do této hodnoty je potřeba sušit pomalu, jelikož dochází k velkým délkovým i objemovým změnám a materiál je náchylný ke vzniku trhlin, deformacím a k popraskání. Při použití práškového MgO došlo k nejmenšímu délkovému smrštění ($DS=5,7\%$).



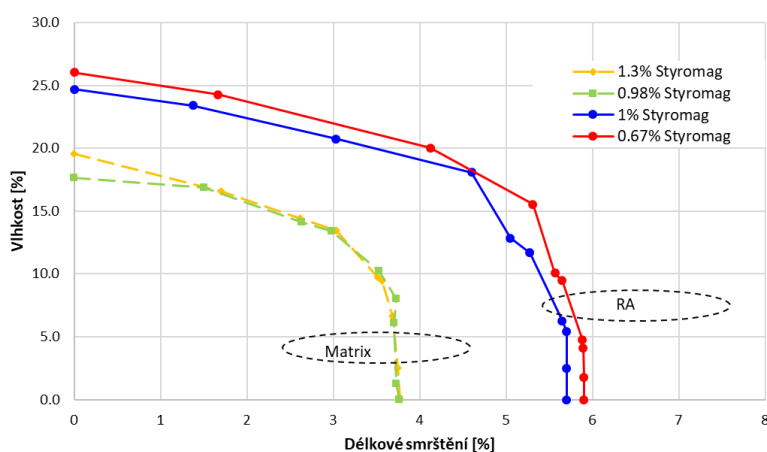
Obrázek 145 Levasil 30, délkové smrštění materiálu s mikroplnivem RA v závislosti na vlhkosti
Při použití mikroplniva optimálního granulometrického složení (matrixu) se suspenze při vysychání chová podobně, ale pro pojivový systém žárobetonu je výhodnější. K tomu, aby bylo možné materiál zpracovat, je potřeba menší množství solu, připravená suspenze má tudíž nižší

vlhkost a nižší délkové smrštění sušením, viz Obrázek 146. Vlhkost se pohybovala od 17,6 % do 26 %, délkové smrštění od 3,5 % do 4,9 %. Jako velmi výhodné se jevílo použití třímolárního chloridu sodného, při jeho použití bylo smrštění minimální.

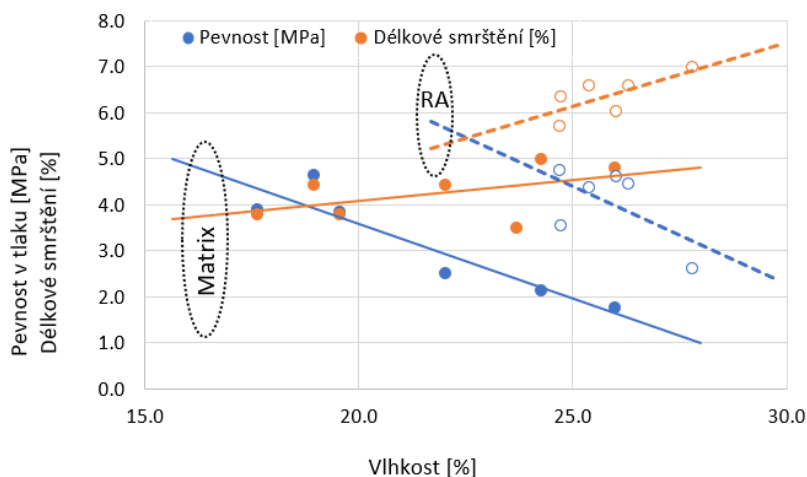


Obrázek 146 Levasil 30, délkové smrštění materiálu s matrixem v závislosti na vlhkosti

Při porovnání vlivu granulometrie použitého mikroplniva na délkové smrštění jsou vidět výhody matrixu s optimální křivkou zrnitosti. Při stejné zpracovatelnosti hmoty byla potřeba solu u matrixu cca o 5 % nižší než při použití RA. Zrna optimálně vyplňují prostor a pro ztekucení hmoty není potřeba vnášet do systému tolik tekuté fáze, jako při použití monomodálního mikroplniva RA, viz Obrázek 147. Při použití matrixu klesla potřebná počáteční vlhkost o 8,8 % a smrštění materiálu kleslo z 5,9 % na 3,8 %.



Obrázek 147 Levasil 30, vliv granulometrie mikroplniva na smrštění materiálu

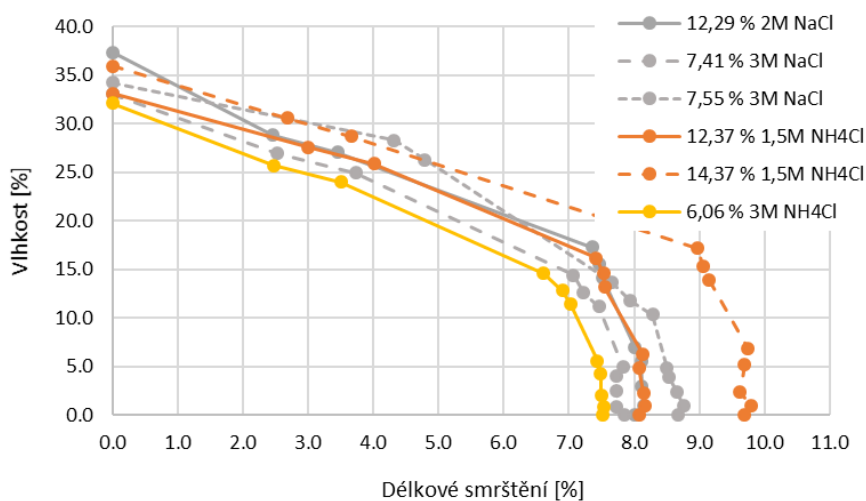


Obrázek 148 Závislost délkového smrštění a pevnosti v tahu za ohybu po vysušení

Počáteční obsah vlhkosti v materiálu má vliv jak na jeho délkové smrštění, tak na jeho pevnost v surovém stavu, tedy před výpalem. Se zvyšující se počáteční vlhkostí materiálu klesá pevnost a zvyšuje se jeho délkové smrštění. Při použití matrixu došlo k menšímu smrštění a jeho max. pevnost po vysušení je podobná jako při použití RA. Částice matrixu prostor dokonale vyplňují, a proto je objem vzniklého gelu menší. Pevnost před výpalem je dána právě koloidní vazbou, které by mělo být v matrixu takové množství, aby se dala směs dobře zpracovat a aby vznikl materiál s dostatečnou manipulační pevností.

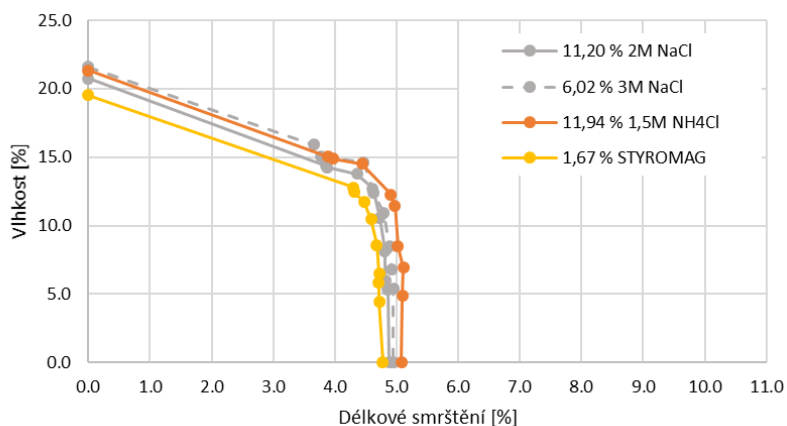
4.3.2 Křemičitý sol Köstrosol

Od společnosti Chemiewerk Bad Kostritz byl testován sol s 30% koncentrací **Köstrosol 1530, pH 9,6**. Při použití mikroplniva RA byla počáteční vlhkost směsi 32-37 %, délkové smrštění se pohybovalo od 7,5 do 9,7 %.



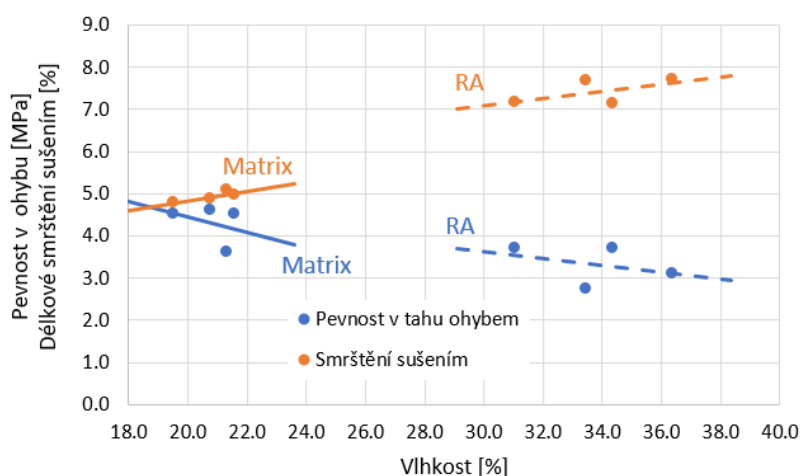
Obrázek 149 Köstrosol 1530, RA

Vlhkost se pohybovala okolo 20 % a smrštění sušením okolo 5 %, gelační činidlo tyto hodnoty neovlivňovalo. Smrštění sušením bylo při použití matrixu o 4,7 % nižší.



Obrázek 150 Kóstrosol 1530, matrix

Vliv použitého mikroplniva lze porovnat níže, viz Obrázek 151. Pro ztekucení matrixu na optimální konzistenci byla potřeba o 10 % nižší dávka solu než pro ztekucení RA. Proto jsou při použití matrixu nižší počáteční vlhkosti a délkové smrštění je o 2 % nižší než při použití RA. S rostoucí vlhkostí roste smrštění sušením a pevnosti klesají. Manipulační pevnosti jsou dostatečné, pohybují se v intervalu 2,5-5,0 MPa.

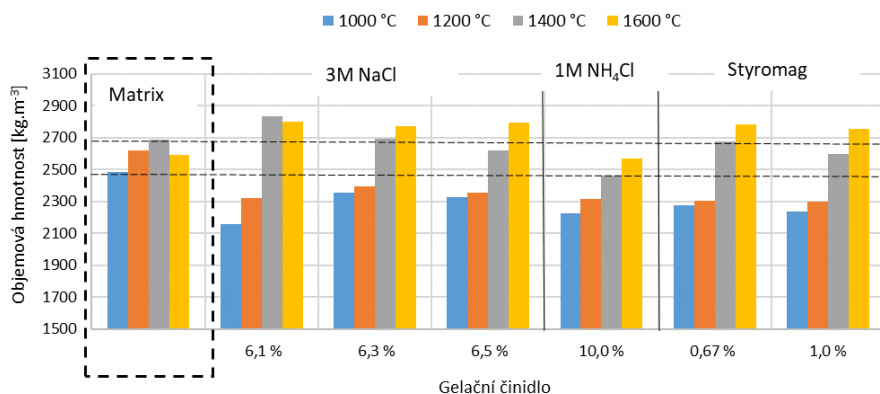


Obrázek 151 Závislost délkového smrštění a pevnosti v tahu za ohybu po vysušení

4.3.3 Vliv výpalu na koloidní vazbu žarobetonu

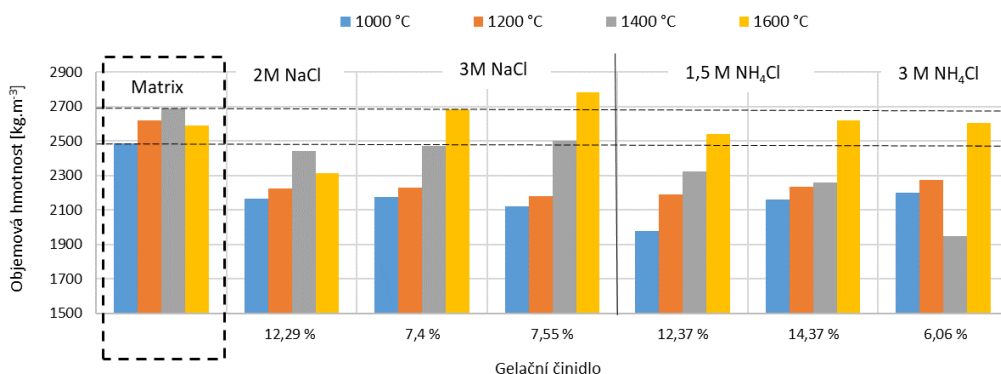
Po stanovení pevnosti v tahu za ohybu byla zkušební tělíska připravená z RA vypalována v laboratorní peci na teplotu 1000, 1200, 1400 a 1600 °C. Nárůst teploty byl 4,5 °C/min, izotermická výdrž 5 hodin. Po výpalu byla ověřena objemová hmotnost materiálu, nasákavost a zdánlivá pórovitost. Posouzena byla také vnitřní struktura materiálu a mineralogické složení. Objemová hmotnost vypálené vazby byla stanovena hydrostatickým vážením a byla porovnávána s vazbou připravenou z matrixu. Při použití křemičitých solů došlo s narůstající

vypalovací teplotou k narůstání objemové hmotnosti. Pro koloidní siliku Levasil je nevhodnějším gelačním činidlem 3M NaCl a práškové MgO, označované obchodně Styromag.



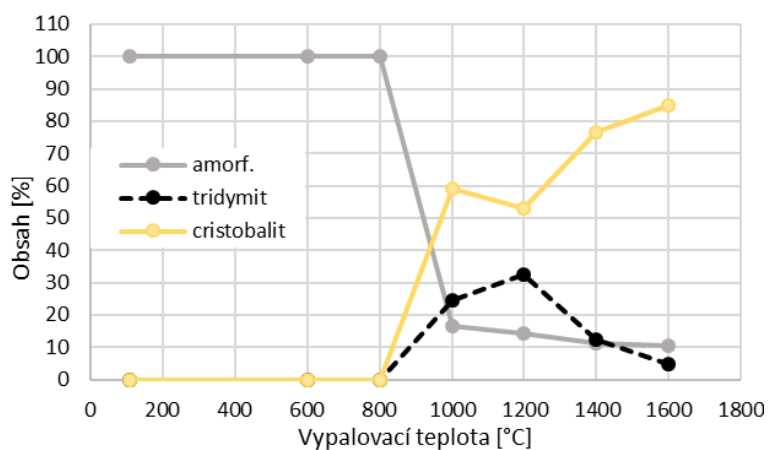
Obrázek 152 Levasil, vliv gelačního činidla a teploty výpalu na objemovou hmotnost koloidní vazby s RA

Chlorid sodný je vhodný jako GČ pro Köstrosol 1530, je potřeba ho použít více koncentrovaný. 2M roztok bylo potřeba použít ve vysoké dávce, což mělo za následek naředení suspenze. Zvýšení počáteční vlhkosti bylo důvodem nízkých objemových hmotností po výpalu. Podobná situace byla u roztoku NH₄Cl.

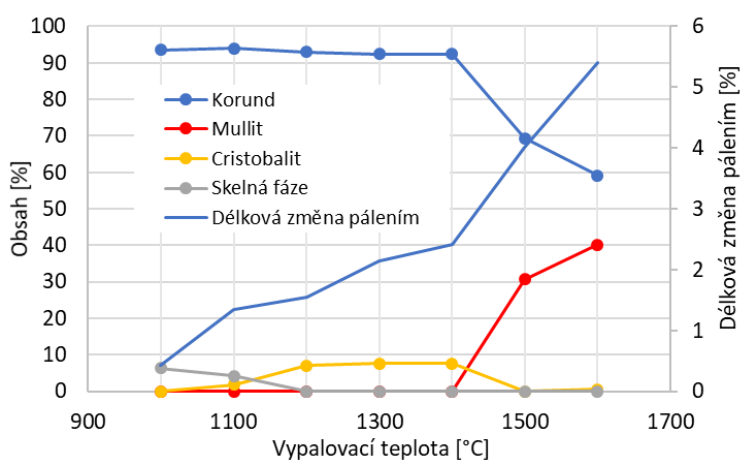


Obrázek 153 Köstrosol 1530, vliv gelačního činidla a teploty výpalu na objemovou hmotnost koloidní vazby s RA

Mineralogické složení bylo stanoveno pro vzorky s RA a také pro xerogel bez mikroplniva vytvořený z Köstrosolu 1530. Sol byl převeden na gel a následně vysušen a pálen na teplotu 600, 800, 1000, 1200, 1400 a 1600 °C, viz Obrázek 154. Až do teploty 800 °C byla detekována pouze rentgenoamorfnní fáze. Od teploty 1000 °C z této fáze krystalizuje cristobalit a tridymit, obsah amorfnní fáze klesá. Při výpalu nad 1200 °C narůstá obsah cristobalitu na úkor tridymitu. Vývoj mineralogického složení byl sledován také u vzorků s mikroplnivem RA pojeným výše popsanou koloidní vazbou vytvořenou gelací Köstrosolu, viz Obrázek 155. Minimální teplota pro vývoj mullitu byla stanovena na 1500 °C. Při této teplotě začíná reagovat SiO₂ s reaktivním Al₂O₃ za vzniku mullitu. Jediným zdrojem oxidu křemičitého je sol. Přítomné množství SiO₂ postačovalo na vznik 40 % mullitu, zbytek byl tvořen korundem. Materiál by mohl být vypálen i na vyšší teplotu, ale její zvýšení by nepřineslo již žádnou změnu.



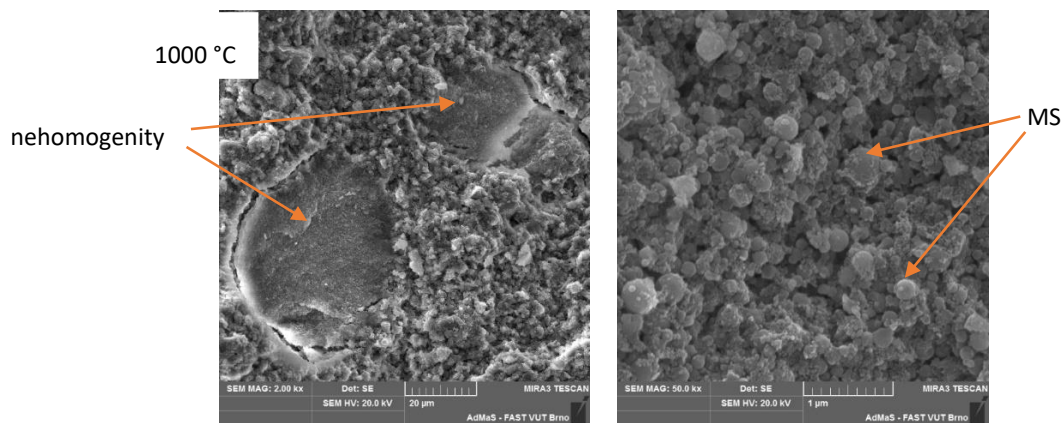
Obrázek 154 Vliv vypalovací teploty na mineralogické složení xerogelu



Obrázek 155 Vliv vypalovací teploty na mineralogické složení RA pojeného xerogelem

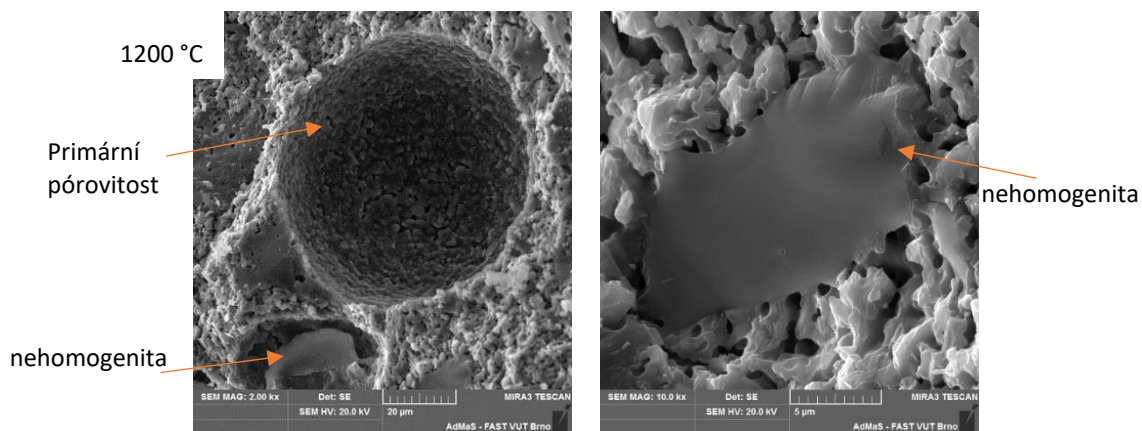
Právě nízký obsah SiO_2 v solu je důvodem, proč je v receptuře matrixu kromě Al_2O_3 přítomna také mikrosilika (MS).

Vnitřní struktura matrixu pojeného koloidní vazbou byla pozorována při různých teplotách výpalu. Po výpalu na 1000 °C pozorujeme mikromletá zrna korundu tvořící matrix obalená gelem. Struktura je nakypřená a jsou v ní identifikovatelné sférické částice mikrosiliky. Také můžeme pozorovat nehomogenity v podobě oblastí nedostatečně rozmíchaného gelu. Ten má při výpalu vyšší smrštění, než je smrštění matrixu obaleného gelem a proto se na okraji těchto nehomogenit vyskytují trhlinky, viz Obrázek 156.



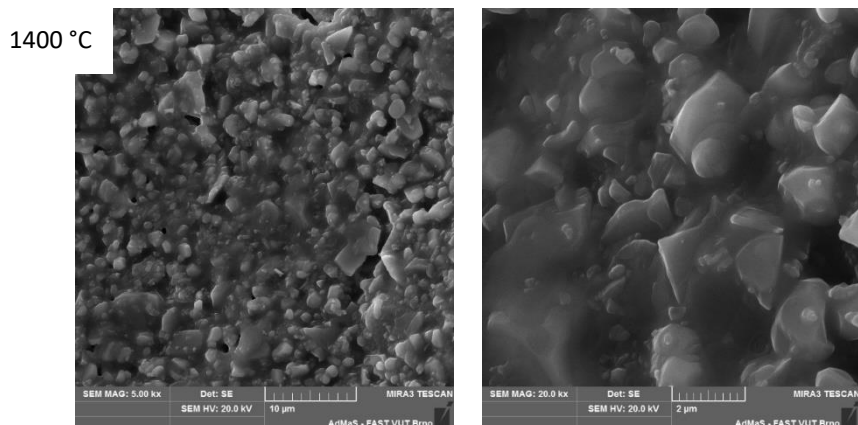
Obrázek 156 Martix pojený koloidní vazbou po výpalu na 1000 °C

Po výpalu na 1200 °C nejsou již částice mikrosiliky identifikovatelné. Struktura materiálu je hutnější, částice matrixu původně obalené gelem jsou pojeny křemičitou taveninou obsahující také tridymit a cristobalit. Tato tavenina vznikla především z mikrosiliky a křemičitého gelu. Ve struktuře jsou stále identifikovatelné nehomogenity v podobě nedostatečně rozmíchaného gelu. Ve struktuře jsou dva druhy pórů. Jednak jsou to póry, které byly do materiálu vneseny již při míchání a také póry vzniklé po výše popsaných nehomogenitách.

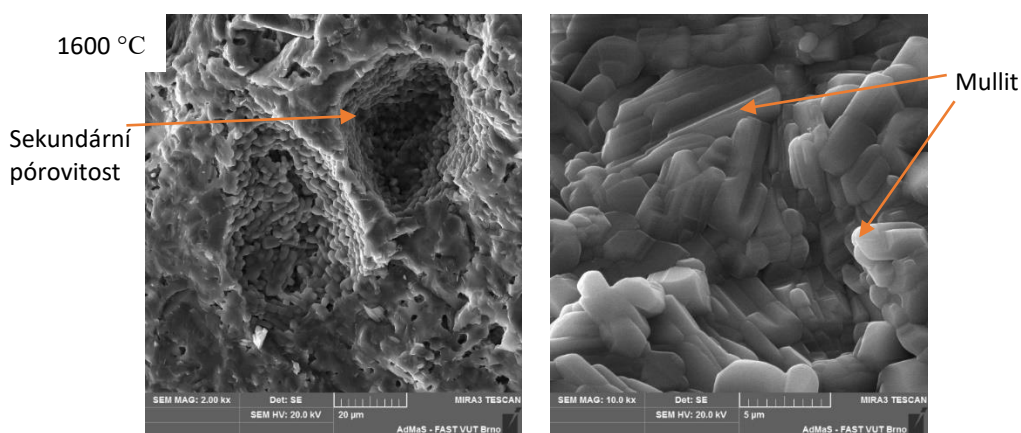


Obrázek 157 Martix pojený koloidní vazbou po výpalu na 1200 °C

Po výpalu na 1400 °C byla pozorována primární i sekundární pórovitost, nehomogenity již pozorovatelné nejsou, viz Obrázek 158. Matrix je pojen taveninou obsahující cristobalit a tridymit, viz Obrázek 155.



Obrázek 158 Martix pojený koloidní vazbou po výpalu na 1400 °C



Obrázek 159 Martix pojený koloidní vazbou po výpalu na 1600 °C

Po výpalu na 1600 °C byla pozorována primární i sekundární pórovitost. A zejména vysoká koncentrace krystalů mullitu, viz Obrázek 159.

4.4 Posouzení vlivu koloidní vazby na užité vlastnosti žárobetonu

V této etapě byl posuzován vliv koloidní vazby na fyzikálně mechanické charakteristiky žárobetonu pojeného koloidní vazbou. Aby mohl být vliv vazby posouzen a diskutován, byl bezcementový žárobeton (NCC) posuzován společně s LCC a ULCC žárobetonem.

V žárobetonech byl použit matrix testovaný výše, Kap.4.2. Tento matrix se skládal z materiálů, které se běžně pro přípravu žárobetonů používají. Tabulární oxid hlinitý, dva reaktivní oxidy hlinité s různou granulometrií, kalcinovaný oxid hlinitý a mikrosilika. Tento jemný matrix byl míchán s hrubou frakcí žárovzdorného kameniva. Jako kamenivo byl vybrán andalusit. Receptury byly navrženy tak, aby granulometrické složení suché směsi odpovídalo Andreasenově křivce zrnitosti s distribučním koeficientem $\alpha=0,23$. U LCC a ULCC žárobetonu bylo jako pojiva použito hlinitanového cementu CA-14 s obsahem Al_2O_3 70 %. Pro NCC žárobeton byla použita koloidní silika Kostrosol 1530 a jako gelační činidlo 3M NaCl, viz Obrázek 150.

Tabulka 57 Složení posuzovaných žárobetonů

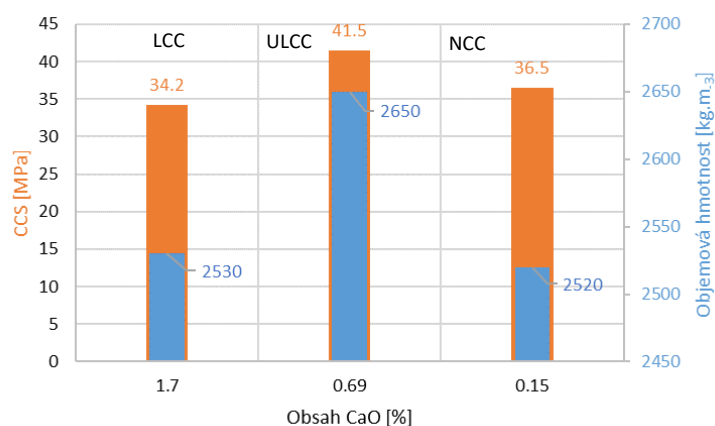
Surovina/Receptura	LCC	ULCC	NCC
Obsah hrubých frakcí andalusitu [%]	70	70	70
Matrix [%]	30	30	30
Voda [%]	3.5	4.0	5.1
Koloidní silika [%]	-	-	6
Hlinitanový cement [%]	5	2	-
3M NaCl [%]	-	-	0.1

Z uvedených surovin byly připraveny žárobetonové směsi normální konzistence. Nejprve probíhalo míchání suchých komponent, následně byla přidána voda. U NCC materiálů byl následně dávkován křemičitý sol a nakonec gelační činidlo. Vytvořena byla zkušební tělesa 40x40x160 mm a zkušební tělesa 100x100x100 mm, po 24 hodinách tuhnutí a tvrdnutí byla tělesa odformována a následně vysušena při teplotě 105 °C. Vzorky byly vypáleny v elektrické laboratorní peci s nárůstem teplot 5 °C/min s izotermickou výdrží 5 hodin na teplotě 1500 °C.

Nejvyšší objemovou hmotnost a nejnižší zdánlivou pórovitost měl žárobeton ULCC. Zdánlivá pórovitost je základní parametr ovlivňující penetraci korozního média do žáromateriálu. Zdánlivá pórovitost naměřená u LCC je o 4 % vyšší než u vzorků ULCC a NCC. Tomu odpovídá také nejnižší pevnost LCC v tlaku za studena.

Tabulka 58 Charakteristiky vzorků po výpalu

Receptura	Objemová hmotnost [kg·m ⁻³]	Zdánlivá pórovitost [%]	Obsah CaO [%]	Pevnost v tlaku za studena [MPa]
LCC	2530	17.1	1.70	34,2
ULCC	2650	13.2	0.69	41,5
NCC	2520	15.7	0.15	36,5



Obrázek 160 Pevnost v tlaku za studena a objemová hmotnost žárobetonu

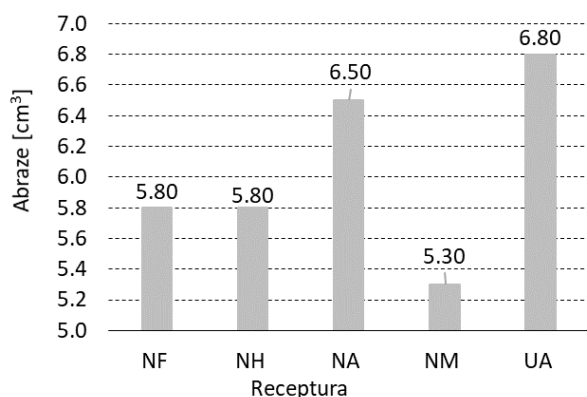
Objemovou hmotnost a pevnosti v tlaku za studena po výpalu na 1500 °C ukazuje obrázek výše. Žárobeton pojený koloidní vazbou dosáhl při stejné objemové hmotnosti vyšších pevností v tlaku za studena než žárobeton LCC. Výpalem na 1500 °C byly hydráty z hlinitanového cementu plně rozloženy a to způsobilo nižší pevnosti hydraulicky pojeného žárobetonu.

Stejná receptura (Tabulka 57) byla využita pro posouzení vlivu hrubého ostřiva s různým obsahem oxidu hlinitého na vlastnosti bezcementového žárobetonu pojeného koloidní vazbou. Jako hrubé ostřivo byly použity frakce 0-1, 1-3 a 3-6 mm. NCC žárobetony byly posuzovány společně s ULLC žárobetonem.

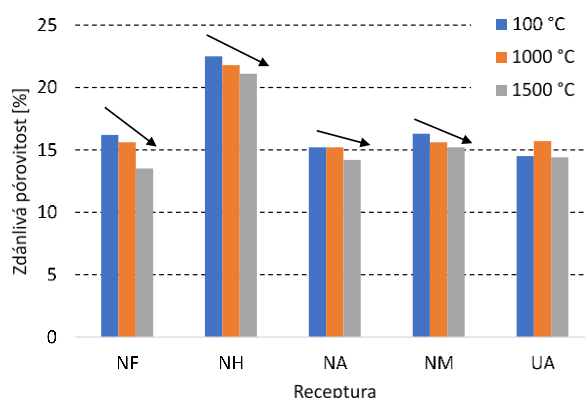
Tabulka 59 Identifikace receptur

Hrubé frakce ostřiva	Receptura	Al ₂ O ₃	CaO	vazba
Šamot	NF	54.79	0.13	NCC
Vysocehlinité ostřivo	NH	58.49	0.06	NCC
Andalusit	NA	65.49	0.08	NCC
Mullit	NM	74.91	0.03	NCC
Andalusit	UA	65.45	0.79	ULCC

Zdánlivá pórovitost s teplotou výpalu klesá. Čím vyšší byl obsah oxidu hlinitého v hrubém ostřivu, tím zdánlivá pórovitost klesala méně výrazně. Použité pojivo ovlivňuje zdánlivou pórovitost minimálně. Na výslednou hutnost žárobetonu po výpalu má zásadní vliv pórovitost, nasákavost a mineralogické složení použitého hrubého ostřiva. Odolnost žárobetonu vůči abrazi je u NCC žárobetonů vyšší než u žárobetonu pojeného hydraulickou vazbou, viz Obrázek 161.

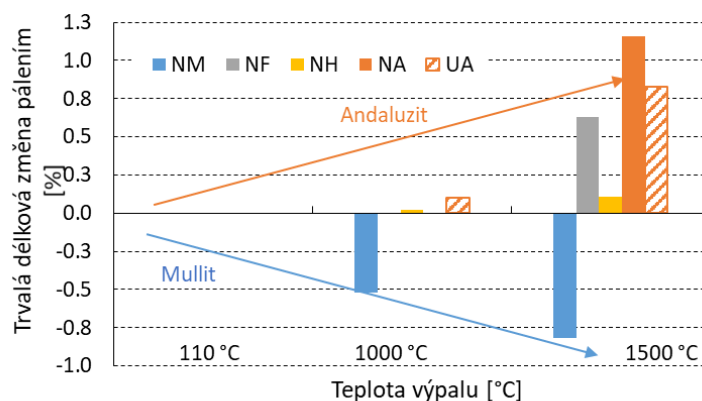


Obrázek 161 Abraze žárobetonu dle ASTM C 704



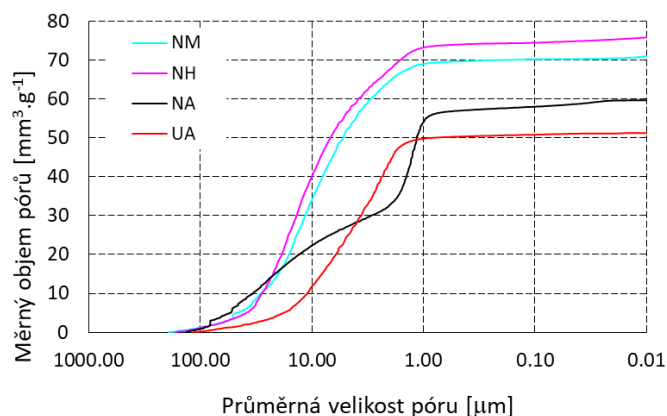
Obrázek 162 Vliv výpalu na zdánlivou pórovitost LCC a ULCC

Andalusit je znám svým expanzním chováním při výpalu. Tento jev je dobře patrný níže, Obrázek 163. Zcela opačný účinek na trvalé délkové změny má mullitové ostřivo, při jeho použití naopak dochází ke smršťování žárobetonu. Vhodnou kombinací těchto ostřiv by bylo možné docílit nulové délkové změny po výpalu.



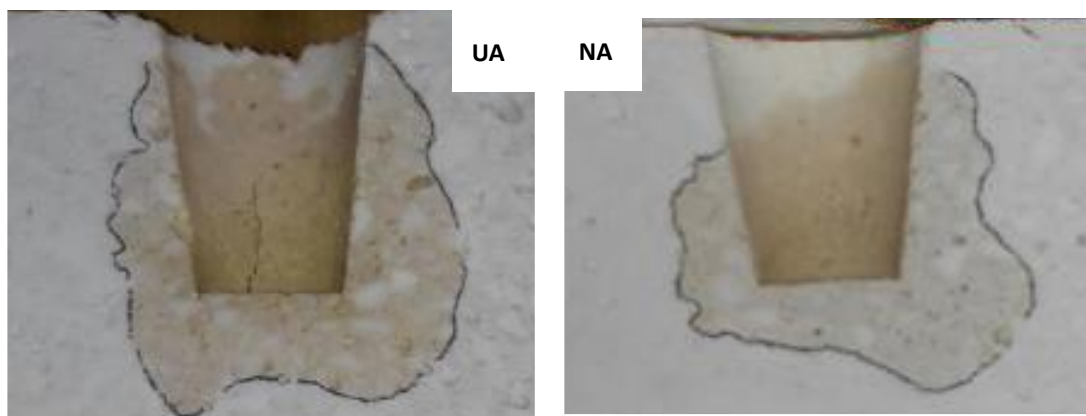
Obrázek 163 Trvalé délkové změny v žáru

Vliv ostřiva na pórovou strukturu žárobetonu po výpalu na teplotu 1500 °C byl sledován metodou vysokotlaké rtuťové porozimetrie. Distribuce pórů při použití mullitu a při použití vysocehlinitého ostřiva je velmi podobná.



Obrázek 164 Distribuce velikosti pórů v žárobetonech

Průměrná velikost pórů je 17,5 μm respektive 13,1 μm. 90 % pórů má průměr mezi 1-40 μm. Při použití andalusitu je průměrná velikost pórů i zdánlivá pórovitost žárobetonu nižší. Při použití sol-gel vazby u tohoto ostřiva je ve struktuře materiálu více jemných pórů než při použití hydraulické vazby a to při téměř stejné zdánlivé pórovitosti 14,9 % resp. 14,2 %. Průměrná velikost pórů u sol-gel vazby je o 50 % menší než při použití hlinitanového cementu. Výsledky korozní kelímkové zkoušky tuto domněnku potvrzují. Při použití hydraulické vazby došlo k popraskání kelímku, nasáklá plocha byla 1400 mm². Naopak u koloidní vazby realizované metodou sol-gel k popraskání nedošlo a nasáklá plocha byla 1160 mm². Korozním činidlem byla v tomto případě vysokopecní struska.



Obrázek 165 Výsledek korozní kelímkové zkoušky

4.5 Shrnutí výsledků

V rámci experimentů byly připraveny žárobetony s normálním, středním, nízkým a velmi nízkým obsahem cementu. Na vzorcích byly stanoveny nejdůležitější charakteristiky, určující použitelnost žárobetonů. Charakteristiky žárobetonů byly stanovovány jak za normálních, tak také za zvýšených teplot. Z výsledků analýz a stanovení je zřejmé, že odklon od cementových žárobetonů s hydraulickou vazbou musí být dalším trendem ve vývoji žárobetonů. V podstatě ve všech sledovaných charakteristikách měl žárobeton RCC nejhorší užitné vlastnosti. Užitné vlastnosti se zlepšovaly s klesajícím obsahem cementu v receptuře a žárobeton ULCC vykazoval v mnoha ohledech nejlepší vlastnosti.

Po výpalu na 1450 °C byla trvalá délková změna tohoto žárobetonu v žáru 0,634 %, objemová hmotnost 2380 kg.m⁻³, zdánlivá pórovitost 10,5 %, pevnost v tlaku 186 MPa.

Jelikož cement užitné vlastnosti žárobetonů zhoršuje, další vývoj pokračoval studiem vazby sol-gel a jejím využití v žárobetonech. Nejdříve byly testovány samotné soly, následovaly testy solů s mikroplnivem a nakonec byl testován NCC žárobeton.

Koloidní vazba se velmi dobře projevila na odolnosti žárobetonu vůči abrazi, viz Obrázek 161. Pevnosti žárobetonů s koloidní vazbou byly vyšší než u žárobetonu LCC. Pórová struktura žárobetonu s koloidní vazbou je z hlediska pronikání agresivních látek do materiálu výhodnější, protože otevřené póry jsou jemnější než u ULCC žárobetonu. Tento závěr byl potvrzen korozním kelímkovým testem.

ZÁVĚR

Výroba žárovzdorných materiálů je založena na přírodních surovinách, jejichž zdroje jsou v ČR značně limitovány. Majitelé ložisek přírodních surovin se, stejně jako ostatní podnikatelé, snaží prodávat své suroviny s maximálním ziskem. Získat nového dodavatele kvalitní suroviny se stálými parametry za příznivou cenu je problematické. Proto je vhodné pro výrobu žáromateriálů používat suroviny, které jsou dostupné a které nebyly, z různých důvodů, doposud zpracovávány, anebo použít jako vstupní suroviny odpadní materiály z jiných technologií.

V předložené habilitační práci je uveden přehled základních teoretických poznatků o technologii žáromateriálů a o surovinách potřebných k jejich výrobě, viz Kapitola 1.

Experimentální část habilitační práce má tři části.

První část popisuje vývoj nových jakostí hutného dinasu, který byl prováděn ve spolupráci s vývojovým pracovištěm firmy P-D Refractories CZ a.s. v rámci projektu TAČR. Byla vyvinuta nová, optimalizovaná receptura, která umožňuje rozšíření výrobního programu firmy P-D o nové kvalitativní standardy dinasových žárovzdorných tvarovek jakostní třídy DOLL1 a DOLL2, viz Kapitola 2.10. **Byl vyvinut a ověřen hutný dinas s parametry, které žádný ze světových producentů nenabízí.** Jakostní třídy DOLL1 a DOLL2 jsou připraveny a čekají na své odběratele. Druhá část experimentální práce byla věnována zvyšování užitečných vlastností vysocehlinitých materiálů. Výzkumné práce byly prováděny ve spolupráci s výše uvedeným vývojovým pracovištěm výrobce žárovzdorných výrobků v rámci projektu TAČR, viz Kapitola 3. Práce byla zaměřena na vývoj nového ostřiva na bázi doposud nevyužívané suroviny a na bázi odpadního materiálu. Byly analyzovány vzorky doposud nevyužívaných potenciálně vhodných surovin a vyhodnocena možnost jejich využití pro výrobu vysocehlinitého ostřiva. **V závěru byla navržena receptura pro výrobu vysocehlinitého ostřiva, která využívá odpadní mullit Motim, kaolín DS1 a podsítné frakce jílovce W-super, která byla poloprovozně odzkoušena. Problematika využití existujících zásob doposud nevyužívané suroviny byla detailně prozkoumána se závěrem, že podsítných frakcí jílovce W-super je možno za jistých podmínek k výrobě vysocehlinitého ostřiva využít, viz Kapitola 3.6.3.**

Třetí část experimentů, která se zabývala žárobetonem ukázala, že jejich další vývoj by měl pokračovat cestou vývoje žárobetonů s velmi nízkým obsahem cementu a žárobetonů bezcementových. **Byla ukázána možnost použití sol-gel vazby v bezcementovém žárobetonu, která s sebou přinesla zvýšení odolnosti vůči korozi.**

PŘEDPOKLÁDANÝ VÝVOJ

Závěrem je potřeba zopakovat, že žárovzdorné materiály mají v celosvětovém průmyslu nezastupitelné místo a nedá se očekávat, že by se situace mohla jakkoli změnit. Aniž bychom si toho byli vědomi, nikdo si život bez žáromateriálů nedovede představit. Ve většině výrobků používaných v každodenním životě je použit materiál, který vznikl v pecích, za zvýšených teplot. Anebo bylo pro jejich vytvoření užito nástrojů, strojů a přípravků, zhotovených z materiálu, vyrobených za vysokých teplot. Stačí se rozhlédnout kolem sebe, právě teď.

Z tohoto důvodu je třeba se vývoji nových žáromateriálů, přestože se jedná o technologie tradiční a poměrně staré, stále věnovat. To je důvod, proč je tato práce aktuální.

Celospolečensky naráží výroba žáromateriálů na řadu problémů a komplikací. Výroba žáromateriálů je energeticky náročná, tedy drahá, a z dnešního úhlu pohledu neekologická. Vyznačuje se vysokou produkcí emisí CO₂. Při výrobě jsou spotřebovávány přírodní suroviny. Na jejich výrobu je potřeba obrovské množství energie, získávané v současné době z fosilních paliv, jejichž cena stále roste a jejichž zásoby nejsou nevyčerpatelné.

Emise CO₂ jsou dnes v Evropě tématem č.1. Pevná fosilní paliva se při výrobě žáromateriálů již nepoužívají, otop pecních agregátů je realizován spalováním zemního plynu. Jeho cena skokově narostla v roce 2022 v souvislosti s mezinárodní situací, stále roste a růst bude. Jeho spalováním vznikají skleníkové plyny. Proto již probíhá výzkum, zabývající se možností otápení pecí spalováním alternativních surovin, např. vodíku [7]. Tyto technologie přinesou výrobcům žáromateriálů další výzvy, související s kvalitou a odolností vyzdívek takto otápených pecí. Je možné se domnívat, že tyto pece budou realizovány nejdříve právě v Evropě a můžeme doufat, že se trend snižování emisí CO₂ postupně rozšíří také za evropské hranice. Jedna možnost, jak emise CO₂ snižovat, je změnit otápení pecí. Druhou možností je zachytávání CO₂ ve výrobních provozech. Tyto technologie k dispozici jsou a je otázkou, co se zachyceným CO₂ dál. Je možné ho deponovat v zemské kůře, ale ekologicky i ekonomicky dává větší smysl jeho další využití. Výzkum v tomto směru je pravděpodobně nejdál v cementářském průmyslu.

Ke snižování emisí CO₂ je možné přispět také snižováním spotřeby cementu v žárobetonech. Objem produkce netvarových žáromateriálů již desítky let narůstá. Žárobetony jsou v popředí zájmu díky mnoha faktorům. Můžeme jmenovat jejich rychlou aplikaci, menší potřebu kvalifikovaných lidských zdrojů při aplikaci, jejich výbornou použitelnost při opravách a také možnost mechanizace a automatizace jejich aplikace v tepelných agregátech.

Vize vědecká

Na svůj výzkum v oblasti zlepšování užitečných vlastností žáromateriálů, popsaný v této habilitační práci, bych chtěla v budoucnosti navázat. Možnost provádění dalšího experimentálního vývoje u sebe vidím zejména na poli využívání existujících odpadních surovin pro výrobu nových vysoce hodnotných žáromateriálů.

V obecnější rovině předpokládám, že globální vývoj průmyslových technologií s sebou nevyhnutelně ponese i nové nároky na žáromateriály. V budoucnu bude velmi pravděpodobně kladen stále větší důraz na ekologické aspekty této části materiálového inženýrství. Do popředí se vedle ekonomických aspektů stále více budou dostávat otázky energetické udržitelnosti a problematika omezených kapacit surovinových zdrojů. S dnes již prakticky jistým budoucím odklonem od fosilních paliv k novým energetickým zdrojům, využívaným pro vytápění vysokoteplotních průmyslových agregátů, nevyhnutelně dojde i k úpravě poptávky po žáromateriálech. Zde lze očekávat změnu zadání z hlediska parametrů agresivity pecního prostředí v důsledku přechodu na vytápění vodíkem, nebo jiným energetickým médiem budoucnosti.

Vize pedagogická

V pedagogické činnosti nadále vidím těžiště svého působení na VUT. Chtěla bych při výuce klást zvýšený důraz na to, aby byla problematika materiálového inženýrství studenty vnímána jak z hlediska teoretických znalostí, tak z hlediska praktického využití v reálných průmyslových aplikacích. Právě aspekt dostatečného kontaktu studenta s praxí bych chtěla sledovat v co nejširším měříku.

Další výzvou pro mou pedagogickou činnost je motivovat studenty k intenzivnější kooperaci se zahraničím. To, jak malá část studijního programu se v dnešní době pokročilých informačních technologií odehrává v kontextu se zahraničním akademickým a průmyslovým prostředím, pokládám za nežádoucí a strnulý reliktní neinternetové minulosti.

Poslední, nikoli nedůležitá část mé pedagogické vize, je spolupráce na aktualizaci již existujících a na tvorbě nových studijních programů realizovaných na Fakultě stavební Vysokého učení technického v Brně. Náplň vyučovaných předmětů je nutné trvale přizpůsobovat novým, rychle se vyvíjejícím teoretickým i praktickým poznatkům materiálového inženýrství.

ZDROJE

- [1] NEVŘIVOVÁ, L. Studium mikrostruktury žárovzdorných materiálů. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební. Brno, 2005.
- [2] KUTZENDÖRFER, J., VÍDEŇSKÁ, M. Žárovzdorné materiály. Učební texty vysokých škol. Vysoká škola chemicko-technologická. Praha, 1992.
- [3] Česká geologická služba, [www. https://cgs.gov.cz/](https://cgs.gov.cz/)
- [4] VENSÝ, P., PŘIBYLOVÁ, P. a WUNNING, J.G. Alternative Fuels for Gas Burners in Industrial. XII. International Scientific Conference Refractories, Furnaces and Thermal insulation. ISBN 978-80-553-4435-5. Nový Smokovec, 2023
- [5] ŠUŠKA, J., PETROVIČ, J. Dekarbonization and Intensification of High Temperature Processes by Oxygen and Hydrogen Burners. XII. International Scientific Conference Refractories, Furnaces and Thermal insulation. ISBN 978-80-553-4435-5. Nový Smokovec, 2023
- [6] KOPAČKA, R. A PETROVIČ, J. Hydrogen as a Necessary Element of Decarbonization. XII. International Scientific Conference Refractories, Furnaces and Thermal insulation. ISBN 978-80-553-4435-5. Nový Smokovec, 2023
- [7] HANAGIRI, S. et al. Recent improvement of recycling technology for refractories. Shinnittetsu Giho, 2008
- [8] HORCKMANS, L. et al. Recycling of refractory bricks used in basic steelmaking: A review. Resources, Conservation and Recycling, 2019
- [9] ODREITZ, W. Cilkural Ekonomi: Demolishing Used Furnaces and Recycling of Refractories, XII. International Scientific Conference Refractories, Furnaces and Thermal insulation. ISBN 978-80-553-4435-5. Nový Smokovec, 2023
- [10] STAROŇ, J., TOMŠŮ, F. Žiaruvzdorné materiály: Výroba, vlastnosti a použitie. Bánská Bystrica: MEDIA, 2000, 445 s.
- [11] FRANEK, T., VEČERKOVÁ, P. a CIESLAR, M., RECH, R. Současná situace ve spotřebě žárovzdorných materiálů v českém průmyslu výroby surového železa a oceli. Hutní keramika. Rožnov pod Radhoštěm, 2011
- [12] HUBERT, M., Industrial glass processing and fabrication. Springer handbook of glass, 2019
- [13] HERAINOVÁ, M. Žárovzdorné materiály. 2. vyd. [Praha]: Silikátový svaz, 2007. Učebnice pro střední odborné školy (Silikátový svaz). ISBN isbn9788086821450.
- [14] KUTZENDÖRFER, J. Žárovzdorné materiály. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1995. ISBN 80-7080-246-4
- [15] DENEEN, M.A., GROSS, A.C. Refractory materials: The global market, the global industry. Business Economics, 2010, 45.4, doi.org/10.1057/be.2010.30
- [16] ČSN EN 12475 ČSN EN 12475 Klasifikace žárovzdorných výrobků tvarových hutných
- [17] LEVIN, E. M., HALL, F.P. and MCMURDIE, H. F. Phase Diagrams for Ceramists, The American Ceramics Society (January 1, 1956)
- [18] ČSN EN 1402-1 (726001) Žárovzdorné výrobky netvarové-Část 1: Úvodní ustanovení a klasifikace

- [19] TOMŠŮ, F. a ČERMÁK A. Šamot a dinas: suroviny, výroba, použití. Bratislava. Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, Edícia baníckej a hutníckej literatúry. 1964
- [20] BRUNK, F.: Silica refractories. CN Refractories Special Issues 5 (2001)
- [21] VELFL, B. Rychlost přeměny β křemene v různých křemencích z hlediska technologie dinasů. Diplomová práce, VUT BRNO, 1983
- [22] HANYKÝŘ, V. KUTZENDORFER J. 2000. Technologie keramiky. Vega, Praha 2000
- [23] FERDUS, R. Chování křemenců při výpalu a jejich vhodnost pro výrobu dinasů. Diplomová práce VUT Brno, 1985
- [24] KONTA, J. Keramické a sklářské suroviny. Praha 1982, str.148-161, 278-286
- [25] LACH V., LANG K., NOVOTNÝ B. Fázové složení mikrostruktury některých našich a zahraničních dinasových výrobků; Stavivo 64, 1986
- [26] HANYKÝŘ, V., HAVRDA J. Speciální technologie keramiky. 2. přeprac. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1991. Učební texty vysokých škol
- [27] HLAVÁČ, J. Základy technologie silikátů. Praha: SNTL, 1981.
- [28] HANYKÝŘ, V., KUTZENDORFER J. Technologie keramiky. 1. Hradec Králové: Vega, 2000. ISBN 80-900-8606-3.
- [29] KUNC, J. 1981. Výpal dinasů - stručný popis probíhajících dějů. Zpráva pro MŠLZ, 1981
- [30] KOTOUČEK, M., NEVŘIVOVÁ, L., LANG, K., VAŠIČKA, L., KOVÁŘ, P. ZBORNÍK REFERÁTOV PROCEEDINGS. Hutný dinas-vlastnosti, výroba a perspektivy. ISBN 978-80-553-0899-9.
- [31] KOTOUČEK, M., LANG, K., NEVŘIVOVÁ, L. Czech silica bricks—history, present time and future. Refra Hitherm, 2014
- [32] SCHNEIDER, H., KOMARNENI, S. Mullite. John Wiley & Sons, 2006
- [33] NAVIAS, L. Quantitative determination of the development of mullite in fired clays by an x-ray method. Journal of the American Ceramic Society. 1925, 8(5) 296–302. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1925.tb16409.x>
- [34] AKSAY, A., a PASK, J. A. Stable and metastable equilibria in the system $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Journal of the American Ceramic Society. 1975, 58(11–12) 507-512.
- [35] ANGEL, R. J. a PREWITT, C. T. Crystal structure of mullite. A re-examination of the average structure. American Mineralogist. 1986, 71(11–12) 1476-1482.
- [36] BAUER, W. H., GORDON, I. a MOORE, C. H. Flame fusion synthesis of mullite single crystals. Journal of the American Ceramic Society. 1950, 33(4) 140–143.
- [37] BURNHAM, C. W. The crystal structure of mullite. Carnegie Institution of Washington Year Book. 1964a, 63, 223–226.
- [38] TAYLOR, W. H. XXVIII. The structure of sillimanite and mullite. Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials. 1928, 68(1–6) 503–521.
- [39] KLUG, F. J., PROCHAZKA, S., DOREMUS, R. H. Alumina - silica phase diagram in the mullite region. Journal of the American Ceramic Society, 1987, 70.10: 750-759.

- [40] SHIGEO, A., RUSTUM, R. Revised phase diagram for the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Journal of the American Ceramic Society, 1962, 45.5: 229-242. F. J. KLUG, S. PROCHAZKA and R. H. DOREMUS, J Amer. Ceram. Soc. 70 (1987) 750.
- [41] HIRATA, Y., et al. Processing of mullite powders processed by CVD. Ceramic Transaction: Mullite and Mullite Matrix Composites, 1990, 6: 287-317.
- [42] BOWEN, N., L. a GREIG, J. W. The system: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Journal of the American Ceramic Society. 1924, 7(4) 238–254.
- [43] ROUTSCHKA, G., WUTHNOW, G. Handbook of Refractory Materials: Design | Properties | Testings 4th Edition
- [44] LIMA, L. K. S., et al. Microstructural characteristics, properties, synthesis and applications of mullite: a review. Cerâmica, 2022, 68: 126-142.
- [45] MAGLIANO, M., V., M., PANDOLFELLI V., C. Refractories mullitization with different sources of reactants. December 2010. Cerâmica. 56(340). DOI: 10.1590/S0366-69132010000400009
- [46] SCHNEIDER, H., FISCHER, R., X. SCHREUER, J. Mullite: crystal structure and related properties. Journal of the American Ceramic Society, 2015, 98.10: 2948-2967.
- [47] VISWABASKARAN, V., GNANAM, F. D., BALASUBRAMANIAN, M. Mullite from clay–reactive alumina for insulating substrate application. Applied Clay Science, 2004, 25.1-2: 29-35.
- [48] SCHNEIDER, H., KOMARNENI, S. Mullite. John Wiley & Sons, 2006.
- [49] GANESH, I., SUNDARARAJAN, G., FERREIRA, J., MF. Formation and densification behavior of mullite aggregates from beach sand sillimanite. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91.8: 2464-2468.
- [50] GOSKY, D. G., CALEY, W. F. Reaction sintering of kyanite and alumina to form mullite composites. Canadian metallurgical quarterly, 1999, 38.2: 119-126.
- [51] DONG, Y., et al. Preparation of low-cost mullite ceramics from natural bauxite and industrial waste fly ash. Journal of alloys and Compounds, 2008, 460.1-2: 599-606.
- [52] KANG, S., Joong L. Sintering. Densification, Grain Growth & Microstructure, Elsevier Butterwoth-Heinemann, 2005. ISBN 0-7506-6385-5
- [53] RAHAMAN, M. N. Ceramic Processing and Sintering, 2nd edition, New York: Routledge, USA, 2003, ISBN 978-0-203-91226-3
- [54] GERMAN, R. M. Sintering Theory and Practice, Wiley, John & Sons, 1996. ISBN: 047105786X
- [55] KOSHY, P., HO, N., ZHONG, V., SCHRECK, L., KOSZO, S.A., SEVERIN, E.J., SORRELL, C.C. Fly Ash Utilisation in Mullite Fabrication: Development of Novel Percolated Mullite. *Minerals* 2021
- [56] LI, SHAOPENG, JIANBO ZHANG, ZHAN-GUO LI, BIN LIN, YONGHUI LI AND HUIQUAN LI. Preparation of Mullite Ceramics from Coal Fly Ash by Deep-desilication Technology. (2015).
- [57] SARUHAN, B., ALBERS, W., SCHNEIDER, H., KAYSSER, W.,A. Reaction and sintering mechanisms of mullite in the systems cristobalite/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and amorphous $\text{SiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Journal of the European Ceramic Society, Volume 16, Issue 10. 1996. ISSN 0955-2219.
- [58] STAROŇ, J., TOMŠŮ, F. Žárovzdorné materiály. Výroba, vlastnosti a použitie. Bratislava : Alfa, 1992.

- [59] BRINKER C. J. a SCHERER G. W. Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing. XIV. Boston: Academic Press, 1990. ISBN 0-12-1349-70-5.
- [60] PIERRE, A. C. Introduction to sol-gel processing. Springer Nature, 2020.
- [61] HENCH, L. L., WEST, J. K. The sol-gel process. Chemical reviews, 1990, 90.1: 33-72.
- [62] LIZA, Y. M., et al. Sol Gel: Principle And Technique (A Review). 2018.
- [63] KLEIN, L. C. Sol-gel processing of silicates. Annual Review of Materials Science, 1985, 15.1: 227-248.
- [64] BRINKER, C. J., SCHERER, G. W. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. Academic press, 2013.
- [65] ANGGONO, J. Mullite ceramics: its properties structure and synthesis. Jurnal Teknik Mesin, 2005, 7.1: 1-10.
- [66] LANG K. Žárovzdorné materiály, Díl 2., Hlinitokřemičité materiály. Vyd 1. Praha: ČSVTS – Silikátová společnost České republiky, 2010. ISBN 978-80-02-02244-2
- [67] BOKOV, D., et al. Nanomaterial by sol-gel method: synthesis and application. Advances in Materials Science and Engineering, 2021
- [68] KUTZENDÖRFER, J. Korozie žárovzdorných materiálů. Praha: Silikátová společnost České republiky, 1998, 34 s. ISBN 80-020-1204-6.
- [69] ULLBRICHT, J., TOMŠŮ, F. Vývojové směry látkového složení žárobetonů pro použití v extrémních podmínkách. Silika, 1998
- [70] TOMŠŮ, F., PALČO, Š. Žárovzdorné materiály: Netvarové žárovzdorné materiály. ČSVTS-Silikátová společnost České republiky, 2009.
- [71] PEŠEK, J., FIALA, J., KORSA, B., RYBÁK, L., FAJFR, P. a HAMÁČEK J. Bezcementové žárobetony s vazbou sol – gel, jejich výhody a nevýhody. Keramický zpravodaj: Referátový časopis pro silikátový průmysl. 2008, roč. 24, č. 4. ISSN 12102520.
- [72] BANERJEE, S. Monolithic refractories: a comprehensive handbook. World Scientific, 1998
- [73] DA LUZ, A. P., BRAULIO, M. A. R., PANDOLFELLI, V., C. Refractory castable engineering. Baden-Baden, Germany: FIRE, Federation for International Refractory Research and Education, 2015
- [74] LIMA, Á. N. C., TOPOLSKI, D. K. Nanomaterials for Applications in Refractory Materials. Nanostructured materials for engineering applications, 2011
- [75] ROY, J., CHANDRA, S., MAITRA, S. Nanotechnology in castable refractory. Ceramics International, 2019
- [76] SARKAR, R. Nanotechnology in refractory castables—an overview. Interceram-International Ceramic Review, 2018
- [77] KUZNETSOV, D. V., et al. Nanomaterials in refractory technology. *Refractories and industrial ceramics*, 2010.
- [78] RAUTA, P. R., SAHOO, N. Properties enhancement of refractory bricks by incorporation of nano materials. In: *2015 international conference on nascent technologies in the engineering field (ICNTE)*. IEEE, 2015

- [79] ISMAEL, M. R., et al. Colloidal silica as a nanostructured binder for refractory castables. *Refract. Appl. News*, 2006
- [80] DISLICH, H., HINZ, P. History and principles of the sol-gel process, and some new multicomponent oxide coatings. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1982
- [81] www.mindat.org
- [82] WANG, Q. et al. High-pressure torsion of SiO₂ quartz sand: Phase transformation, optical properties, and significance in geology. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020
- [83] LACH, V., DAŇKOVÁ, M. Mikrostruktura stavebních látek, 2. vyd. VUT v Brně 1991
- [84] ACKERMANN, R. J., SORRELL, CHARLES A. Thermal expansion and the high–low transformation in quartz. I. High-temperature X-ray studies. *Journal of Applied Crystallography*, 1974
- [85] HEANEY, P. J., VELEN, D. R. Observations of the α - β phase transition in quartz: a review of imaging and diffraction studies and some new results. *American mineralogist*, 1991, 76.5-6: 1018-1032.
- [86] CHAKLADER, A. C. D., ROBERTS, A. L. Transformation of quartz to cristobalite. *Journal of the American Ceramic Society*, 1961, 44.1: 35-41.
- [87] HE, J., JUSNES, K. F., TANGSTAD, M. Phase transformation in quartz at elevated temperatures. 2021.
- [88] HOLMQUIST, S. B. Conversion of quartz to tridymite. *Journal of the American Ceramic Society*, 1961, 44.2: 82-86.
- [89] LACH, V., LANG, K., NOVOTNÝ, B., KUNC, J., VELFL, B. Problematika surovin navýrobu dinasu ve vztahu k novému závodu ve Svitavách. *Stavivo* 65, 1989
- [90] KUNC, J., HLOUŠEK, F. Slovinské křemence - nová surovina pro výrobu dinasu v ČR. výzkumná zpráva, 1981.
- [91] VELFL, B., LACH, V. Dilatometrie křemenců. VI Silichem, Brno, 1984, str.206-208
- [92] GELNAR, S. Dinasový zákon. *Sklář a keramik* č.10/96, str.239-243
- [93] HEIMANN, R. B. *Classic and advanced ceramics: from fundamentals to applications*. John Wiley & Sons, 2010.
- [94] FERNANDES, L. et al. Characterization of synthetic amorphous silica (SAS) used in the ceramics industry. *Interceram-International Ceramic Review*, 2014, 63: 220-224.
- [95] CHITAROV, N. I., RAGIN, V. A., CHAO BIN, a SLUCKIJ, A. B. Sootnosenje mezu andaluzitom, kianitom i sillimanitom v uslovijach umerennyh temperatur i davlenij. *Geochimija*. 1963, 219–228.
- [96] SAINZ, M. A., et al. Microstructural evolution and growth of crystallite size of mullite during thermal transformation of kyanite. *Journal of the European Ceramic Society*, 1997, 17.11: 1277-1284.
- [97] TOMBA, A., et al. Elongated mullite crystals obtained from high temperature transformation of sillimanite. *Ceramics international*, 1999, 25.3: 245-252.

- [98] KAMENÍČEK, J. Anorganická chemie. 4. vyd. Skripta (Univerzita Palackého). Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2009. ISBN 978-80-244-2387-6.
- [99] TSUCHIDA, T., KODAIRA, K. Hydrothermal synthesis and characterization of diaspore, β - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Journal of materials science*, 1990, 25: 4423-4426.
- [100] DIGNE, M., et al. Structure and stability of aluminum hydroxides: a theoretical study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106.20: 5155-5162.
- [101] SRARÝ J. a kol. Surovinové zdroje České Republiky, Nerostné suroviny 2019, Česká geologická služba.
- [102] GÜREL, S. B., ALTUN, A. Reactive alumina production for the refractory industry, *Powder Technology* 2009 <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2009.07.007>
- [103] MACZURA, G., GOODBOY, K.R., KOENIG, J.J. Aluminum compounds (aluminum oxides), *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 2, 1987.
- [104] HLAVÁČ, J. Základy technologie silikátů. SNTL – Nakladatelství technické literatury, Praha, 1988
- [105] HEWLETT, P. C. Lea's Chemistry of cement and concrete. Fourth edition, Elsevier, 2003. ISBN: 9780080535418
- [106] ODLER, I. Special inorganic cements. *Modern concrete technology* 8, E&FN Spon, 2000. ISBN: 0-419-22790-3
- [107] DA LUZ, A. P., BRAULIO, M. A. L., PANDOLFELLI, V. C.. *Refractory castable engineering*. Baden-Baden, Germany: FIRE, Federation for International Refractory Research and Education, 2015.
- [108] ANTOŠ, P., BURIAN A. Vodní sklo: výroba, struktura, vlastnosti a použití. 1. vyd. Ústí nad Labem: SILCHEM, 2002, 135 s. ISBN 80-238-9515-x.
- [109] Projekt TAČR č. TA02010084 Vývoj dinasů s optimalizovanými vlastnostmi s důrazem na odolnost proti korozi, 2012-2015
- [110] COLLEPARDI, M. Moderní beton. 1. vyd. Praha: Pro Českou komoru autorizovaných inženýrů a techniků činných ve výstavbě ČKAIT vydalo Informační centrum ČKAIT, 2009, 342 s. Betonové stavitelství. ISBN 978-80-87093-75-7.
- [111] KLEČKA, T. Plastifikátory a superplastifikátory. Příručka technologa BETON - suroviny, výroba, vlastnosti [online]. Aktualizace 1.vydání. 2013
- [112] VŠIANSKÝ, D., LANG, K., KOTOUČEK, M., NEVŘIVOVÁ, L. EXAMINATION OF REFRACTORY SILICA BRICKS EXPOSED IN VARIOUS CONDITIONS. In 56th International Colloquium on Refractories 2013. Německo: ECREF, 2013. p. 168-172. ISBN: 978-3- 9815813.
- [113] Projekt TAČR č. TH02020321, Výroba mullitových ostřiv v šachtové peci, 2017-.2020
- [114] SOKOLÁŘ, R., NEVŘIVOVÁ, L., VODOVÁ, L., GRYGAROVÁ, S. *Žárovzdorné jíly v ČR a metodika posuzování jejich vlastností*. 1. 1. Brno: CERM Akademické nakladatelství, 2012. 184 s. ISBN: 978-80-7204-817- 5.
- [115] LEE, W. E., VIEIRA, W., ZHANG, S., AHARI, K. G., SARPOOLAKY, H., & PARR, C. (2001). Castable refractory concretes. *International Materials Reviews*, 46(3)
- [116] BANERJEE, S. Recent developments in monolithic refractories. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 77 (1998)
- [117] Li, Z., Ye, G. Bonding and recent progress of monolithic refractories. *Interceram* 41(1992)

- [118] INMOCENTINI, M. D., CARDOSO, F., PAIVA, A. E., & PANDOLFELLI, V. C. (2004). Dewatering refractory castables. *American Ceramic Society Bulletin*, 83(7), 9101-9108.
- [119] PARKER, K., SHARP, J.H. Refractory calcium aluminate cements. *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 81 (1982) 35–42
- [120] PILATE, P., TIRLOCOQ, J., CAMBIER, F. Refractory castables: An overview. *CFI* 84 (2007) [6] 43-49
- [121] FRYDA, H., SCRIVENER, K., BIER, T., ESPINOSA, B. Relation between setting properties of low cement castables and interactions within the binder system *Proc. UNITECR '97.* (1997)
- [122] NOURI-KHEZRABAD, M., BRAULIO, M.A.L., PANDOLFELLI, V.C., GOLESTANI-FARD, F., REZAI, H.R. Nano-bonded refractory castables. *Ceram. Int.* 39 (2013)
- [123] JIQUAN, X., YUNTAO, P., DAYONG, X., XUESONG, M. The characteristics of silica-sol combining refractories. *Adv. Mater. Res.* (2011)
- [124] ILER, R.K. *The chemistry of silica: Solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry.* Wiley, New York, (1979) 866
- [125] BERGNA, H.E. *The colloid chemistry of silica.* Am. Chem. Soc., Washington (1994) 678
- [126] SARKAR, R. *Refractory Technology: Fundamentals and Applications.* CRC Press, Florida, USA, ISBN 9781498754255 (2016)
- [127] KURDÍK, S. Mineralogické a mikrostrukturní zhodnocení mullitového ostřiva. MS, diplomová práce. Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, Brno, 2018.
- [128] KOVÁŘ, P., LANG, K., NEVŘISOVÁ, L., TVRDÍK, L., KERŠNEROVÁ, L., VŠIANSKÝ, D. Mullitická ostřiva – vstupní suroviny, výroba a jejich vlastnosti. In *Suroviny 2018.* 2018. s. 11-16. ISBN: 978-80-02-02812-3.
- [129] KOVÁŘ, P., KOTOUČEK, M., VŠIANSKÝ, D., LANG, K., NEVŘISOVÁ, L. Hutné dinasové žáromateriály s vyšší odolností proti korozi. In *Hutní keramika 2015.* Ostrava, ČR: Tanger, 2015. s. 20-27. ISBN: 978-80-87294-60- 4
- [130] LANG, K., KOVÁŘ, P., TVRDÍK, L., NEVŘISOVÁ, L. Trendy v těžbě jílovců ložiska Březinka a perspektivy výpalu lupků v šachtových pecích. In *Suroviny 2013.* Praha: Silikátová společnost, 2013. s. 35-42. ISBN: 978-80-02-02478- 1.
- [131] LANG, K., KOVÁŘ, P., TVRDÍK, L., NEVŘISOVÁ, L. Pálený lupek z lokality Březina, tradiční surovina pro výrobu žárovzdorných materiálů. In *Zborník referátov z medzinárodnej vedeckej konferencie Žiaromateriály, pece a tepelné izolácie.* 2012. s. 143-149. ISBN: 978-80-553-0899- 9.
- [132] ŠTURSA, Petr. Vliv krystalinity kaolinitu na vysokoteplotní fázové transformace. Diplomová práce, MUNI 2019.
- [133] NEVŘISOVÁ, L., ZEMÁNEK, D. The Influence of Al₂O₃ Microparticles on the Pore Structure of Fired Clay. *Solid State Phenomena*, 2019, 296: 197-202.
- [134] Konečný, M. Technologické možnosti využití odpadních jílovců pro výrobu páleného žárovzdorného ostřiva v šachtových pecích. Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně 2017

- [135] ZEMÁNEK, D. Žárovzdorné ostřivo se zvýšeným obsahem mullitu. Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně 2019
- [136] VŠIANSKÝ, D., LANG, K., NEVŘIVOVÁ, L., KOTOUČEK, M. (2013). Examination of refractory silica bricks exposed in various conditions.
- [137] KOTOUČEK, M., LANG, K., NEVŘIVOVÁ, L. Possibilities of Reducing the Apparent Porosity of Silica Bricks for the Coke Batteries. *Advanced Materials Research*, 2014, 897: 121-124.
- [138] LANG, K., KOTOUČEK, M., VSIANSKY, D., NEVRIVOVA, L., (2014). The Influence of Mineraliser Granulometry on Dense Silica Brick Microstructure. *International Journal of Civil and Environmental Engineering*, 8(11), 1125-1129.
- [139] NEVŘIVOVÁ, L., LANG, K., PETRÁNEK, V. The influence of Fe additives on silica brick microstructure. *Advanced Materials Research*, 2014, 911: 173-177.
- [140] Všianský D. Průběžná zpráva projektu TA02010084, Vývoj dinasu s optimalizovanými vlastnostmi s důrazem na odolnost proti korozi za rok 2012.
- [141] Všianský D. Průběžná zpráva projektu TA02010084, Vývoj dinasu s optimalizovanými vlastnostmi s důrazem na odolnost proti korozi za rok 2013.
- [142] Všianský D. Průběžná zpráva projektu TA02010084, Vývoj dinasu s optimalizovanými vlastnostmi s důrazem na odolnost proti korozi za rok 2014.
- [143] ZEMÁNEK, D., NEVŘIVOVÁ, L., LANG, K., TVRDÍK, L. Vliv modifikačních přísad na výsledné vlastnosti ostřiva. In *Hutní keramika 2019*. Ostrava: TANGER, 2019. s. 52-58. ISBN: 978-80-87294-93-2
- [144] NEVŘIVOVÁ, L. Pore Structure Regulation in Refractory Grog with Alumina Content over 45 %. In *Sborník konference. Key Engineering Materials (web)*. 834. Švýcarsko: Trans Tech Publications, 2020. s. 75-81. ISBN: 978-3-0357-1519-4. ISSN: 1662-9795
- [145] Všianský D. Průběžná zpráva projektu TAČR TH02020321, Výroba mullitových ostřiv v šachtové peci
- [146] Projekt TAČR TH02020321, Výroba mullitových ostřiv v šachtové peci
- [147] MEZULIANIK T. Hutná mullitová ostřiva, Bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně 2018
- [148] ZEMÁNEK D. Výroba žárovzdorného ostřiva v šachtových pecích, Bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně 2017
- [149] RISBUD, S. H. a PASK J. A. Mullite Crystallization from SiO₂-Al₂O₃ Melts. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. [cit. 2018-10-01]. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.1978.tb09232.x>

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1	Žárovzdornost čistých oxidů	14
Obrázek 2	Základní rozdělení žáromateriálů [16].....	15
Obrázek 3	Rozdělení hlinitokřemičitých materiálů [16]	15
Obrázek 4	Dvousložkový diagram $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ [17].....	16
Obrázek 5	Rozdělení žárobetonů [18]	17
Obrázek 6	Schéma buňky tvořící strukturu mullitu [46].....	22
Obrázek 7	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ diagram [34][33][40]	23
Obrázek 8	Struktura materiálu v různém stádiu slinování [47]	26
Obrázek 9	Změna mikrostruktury kaolínu v průběhu slinování.....	30
Obrázek 10	Schématické znázornění vývoje mikrostruktury materiálu [57],	31
Obrázek 11	Schématické mikrostrukturální modely mullitu připravené různými metodami (A) míchání solů (B) složené částice (C) hydrolýza alkoxidů (D) míchání jílových minerálů s oxidy hlinitými (E) koprecipitace (F) sprejová pyrolýza [26]	32
Obrázek 12	Princip metody sol-gel [59]	40
Obrázek 13	Morfologie krystalů křemene, XRD záznam čistého nízkoteplotního křemene [81] ...	42
Obrázek 14	Podmínky vzniku coesitu a stishovitu [82].....	42
Obrázek 15	Schéma přeměn SiO_2 v žáru	43
Obrázek 16	Hrubě a jemně krystalický křemenec.....	47
Obrázek 17	Morfologie krystalů korundu, XRD záznam čistého α korundu [81]	49
Obrázek 18	Morfologie mullitového odprachu Motim	53
Obrázek 19	Pozice tvarovky v klenbě pece, pozice vzorků na tvarovce. Vzorek 1 je žárový líc tvarovky.	61
Obrázek 20	Distribuce velikosti pórů v použité tvarovce, 1 – žárový líc tvarovky	61
Obrázek 21	Posuzované vzorky použitého sklářského dinasu.	61
Obrázek 22	Vliv vzdálenosti od žárového líce na distribuci velikosti pórů.	62
Obrázek 23	Vliv vzdálenosti od žárového líce na zdánlivou pórovitost materiálu.....	62
Obrázek 24	Znázornění superplastifikátoru na bázi polykarboxylátu a jeho účinek na disperzi cementových zrn [111].....	66
Obrázek 25	Vliv obsahu plastifikátoru na objemovou hmotnost a zdánlivou pórovitost materiálu	67
Obrázek 26	Vliv obsahu plastifikátoru na pevnost v tlaku	67
Obrázek 27	Průběh sušení dinasu s různou plastifikační přísadou v dávce 0,2 %.	68
Obrázek 28	Vliv CaO na zdánlivou pórovitost dinasu.....	69
Obrázek 29	Obsah krystalických fází v dinasu.....	69
Obrázek 30	Charakteristická pálicí křivka, identifikace vypálených vzorků	71

Obrázek 31	Vliv teploty výpalu na zdánlivou pórovitost materiálu, receptura ZP13.....	71
Obrázek 32	Receptura 13 po odlisování.....	71
Obrázek 33	Receptura 13 po výpalu.	71
Obrázek 34	Vliv objemové hmotnosti na pevnost materiálu u receptury ZP13	72
Obrázek 35 hodin	Vliv vypalovací teploty na zdánlivou pórovitost materiálu při izotermické výdrži 30	72
Obrázek 36	Vliv vypalovací teploty na pevnost v tlaku při izotermické výdrži 30 hodin	73
Obrázek 37	Obsah tridymitu v dinasu	74
Obrázek 38	Porovnání vlivu provozního a laboratorního výpalu na zdánlivou pórovitost	74
Obrázek 39	Zkušební tělesa před a po výpalu, výpal 1,2,3	75
Obrázek 40	Závislost pevnosti v tlaku na objemové hmotnosti dinasu	76
Obrázek 41	Závislost zdánlivé pórovitosti na teplotě výpalu a použitém mineralizátoru.	77
Obrázek 42	Mineralogické složení dinasu při výpalu na 1415 °C [140]	77
Obrázek 43	Distribuce velikosti průměru pórů po provozním výpalu na 1415 °C/30 hodin	78
Obrázek 44	Vnitřní struktura dinasu při zvětšení 2000x. Receptura A4 vlevo, receptura B vpravo.	79
Obrázek 45	Lisování zkušebních vzorků, foto Karel Lang.....	80
Obrázek 46	Vzorky po vysušení (vlevo) a po výpalu (vpravo), foto Karel Lang.....	81
Obrázek 47	Porovnání únosnosti v žáru testovaných vzorků	82
Obrázek 48 hodin	Křivky vysokoteplotního tečení v žáru - tečení materiálu při teplotě 1500 °C po dobu 30	83
Obrázek 49	Průběh křivek pevnosti v ohybu za zvýšených teplot	83
Obrázek 50	Závislost abraze materiálu na dosaženém stupni zhutnění.....	84
Obrázek 51	Závislost abraze na obsahu CaO v materiálu	84
Obrázek 52	Zkušební vzorek receptury č.5 a č.6 po stanovení odolnosti vůči abrazi.....	84
Obrázek 53	Zkušební vzorek dle receptury č.2 po působení alkalických par.....	85
Obrázek 54	Závislost míry koroze na dosaženém stupni zhutnění. Úbytek tloušťky ve středu kelímku	85
Obrázek 55 kelímku	Závislost míry koroze a abraze na obsahu CaO. Tloušťka narušené vrstvy ve středu	86
Obrázek 56	Zdánlivá pórovitost vzorků, porovnání se zahraničím.	87
Obrázek 57	Distribuce velikosti pórů, porovnání se zahraničím.....	87
Obrázek 58 zahraničím.	Distribuce velikosti pórů vzorků po teplotní zátěži 1440°C/2 hod, porovnání se	87
Obrázek 59 zahraničím.	Distribuce velikosti pórů vzorků po teplotní zátěži 1550 °C/50 hodin, porovnání se	88
Obrázek 60	Vliv teplotní zátěže na průměrnou velikost pórů.....	88
Obrázek 61	Vliv teplotní zátěže na distribuci velikosti pórů, receptura 8	88

Obrázek 62	Vliv teplotní zátěže na distribuci velikosti pórů, receptura 10	88
Obrázek 63	Závislost zdánlivé pórovitosti na obj. hmotnosti (výsledky hydrostatického vážení) ..	89
Obrázek 64	Vnitřní struktura dinasu, receptura č.8.....	90
Obrázek 65	Vnitřní struktura dinasu, receptura č.10.....	90
Obrázek 66	Obsah mullitu a korundu v závislosti na obsahu Al_2O_3	94
Obrázek 67	Závislost obsahu cristobalitu křemene a skelné fáze na CaO	94
Obrázek 68	Distribuce velikosti pórů	95
Obrázek 69	Měrný objem pórů v závislosti na jejich vnitřním povrchu.....	95
Obrázek 70	Zkušební tělesa po vysušení.....	98
Obrázek 71	Vliv lisovacího tlaku na zdánlivou pórovitost vypáleného ostřiva z podsítných podílů jílovce	98
Obrázek 72	Vliv teploty výpalu a odležení jílu na pórovou strukturu vypáleného jílu.....	99
Obrázek 73	Morfologie kaolinitu v jílu W-super čerstvé.....	99
Obrázek 74	Morfologie kaolinitu v jílu W-super milíře	100
Obrázek 75	Morfologie kaolinitu v jílu W-super odleželé.....	100
Obrázek 76	Diferenčně termická analýza jílu FIA, Legenda: TG – černá křivka, DTA – červená křivka, DTG – modrá křivka	101
Obrázek 77	Ukázka odlisovaných vzorků	101
Obrázek 78	Vliv vlhkosti a lisovacího tlaku na zdánlivou pórovitost po výpalu (1250 °C)	102
Obrázek 79	Vliv lisovacího tlaku, vlhkosti a teploty výpalu na zdánlivou pórovitost materiálu ...	102
Obrázek 80	Mineralogické složení jílu FIA před výpalem.....	103
Obrázek 81	Mineralogické složení jílu FIA po výpalu, lisovací tlak 20 MPa, v detailu vliv teploty	103
Obrázek 82	Habitus krystalů mullitu v jílu FIA po výpalu 1450 °C.....	103
Obrázek 83	Distribuce velikosti pórů vzorků lisovaných při vlhkosti 8,6 % (1250 °C).....	104
Obrázek 84	Distribuce velikosti pórů ve vzorcích vypálených na 1450 °C (w=9,3 % a 14,5 %).....	104
Obrázek 85	Morfologie kaolínu GP3	105
Obrázek 86	Morfologie kaolínu KN83	106
Obrázek 87	Morfologie kaolínu DS1.....	107
Obrázek 88	Morfologie kaolínu Sedlec la.....	107
Obrázek 89	DKTA jílovce W-super.....	109
Obrázek 90	Vnitřní struktura páleného ostřiva A111	110
Obrázek 91	Vnitřní struktura páleného ostřiva B253.....	110
Obrázek 92	Technologie výroby páleného ostřiva z briket v šachtové peci	111
Obrázek 93	Lisovací křivky jílu FIA s 10 % Al_2O_3	112
Obrázek 94	Zdánlivá pórovitost po výpalu na 1350, 1450 a 1550 °C.....	112
Obrázek 95	Vzorky vypálené na teplotu 1550 °C [134].....	113

Obrázek 96	Vliv vlhkosti, lisovacího tlaku a obsahu Al_2O_3 na hutnost vypáleného ostřiva (1350 °C) 113
Obrázek 97	Vliv vlhkosti, lisovacího tlaku a obsahu Al_2O_3 na hutnost otřiva (výpal 1450 °C)..... 114
Obrázek 98	Závislost zdánlivé pórovitosti na lisovacím tlaku při rozdílném obsahu Al_2O_3 (1550 °C) 114
Obrázek 99	Distribuce velikosti pórů po výpalu na 1350 °C, pro porovnání uvedeny také křivky bez přídavku Al_2O_3 (lisovací vlhkost $w= 10\%$) 115
Obrázek 100	Distribuce velikosti pórů po výpalu 1450 °C, pro porovnání uvedeny také křivky bez přídavku Al_2O_3 (lisovací vlhkost $w= 10\%$) 116
Obrázek 101	Distribuce velikosti pórů po výpalu 1550 °C (lisovací vlhkost $w= 10\%$) 117
Obrázek 102	Vliv frakce jílovce a vliv teploty výpalu na zdánlivou pórovitost materiálu 118
Obrázek 103	W-super čerstvé. Vliv teploty výpalu, vliv frakce a vliv vlhkosti pracovní hmoty na zdánlivou pórovitost ostřiva 119
Obrázek 104	W-super odleželé. Vliv teploty výpalu, vliv frakce a vliv vlhkosti pracovní hmoty na zdánlivou pórovitost ostřiva 120
Obrázek 105	W-super milíř. Vliv teploty výpalu, vliv frakce a vliv vlhkosti pracovní hmoty na zdánlivou pórovitost ostřiva 120
Obrázek 106	Příprava zkušebních těles..... 121
Obrázek 107	Závislost zdánlivé pórovitosti na teplotě výpalu – zvýrazněná hranice 5 % 123
Obrázek 108	Vnitřní struktura testovaných ostřiv po výpalu na 1250 °C a 1550 °C 124
Obrázek 109	Vnitřní struktura testovaných ostřiv po výpalu na 1250 °C a 1550 °C 124
Obrázek 110	Vliv teploty výpalu na mineralogické složení ostřiva MO45G..... 125
Obrázek 111	Distribuce velikosti pórů vypálených ostřiv 126
Obrázek 112	Vliv přísad na zdánlivou pórovitost a objemovou hmotnost 128
Obrázek 113	Mineralogické složení ostřiva MO45G, TPF je značen čárkovanou čarou 129
Obrázek 114	Vliv přídavku přísady na zdánlivou pórovitost, obj. hmotnost a obsah mullitu v ostřivu MO45K 130
Obrázek 115	Vliv teploty a modifikační přísady na zdánlivou hustotu MO45K 130
Obrázek 116	Mineralogické složení ostřiva MO45K, TPF je značen čárkovanou čarou 130
Obrázek 117	SEM MO45K, modifikované přísadou nano Al_2O_3 131
Obrázek 118	SEM MO45K, modifikované kyselinou fosforečnou..... 131
Obrázek 119	Vliv přísad na zdánlivou pórovitost, objemovou hmotnost a obsah mullitu v ostřivu 132
Obrázek 120	Mineralogické složení ostřiva MO45D, TPF je značen čárkovanou čarou 132
Obrázek 121	A) MO45D bez modifikace, B) Nadýmání ostřiva modifikovaného TPF 133
Obrázek 122	Vliv přísad na zdánlivou pórovitost, objemovou hmotnost a obsah mullitu v ostřivu 133
Obrázek 123	Mineralogické složení ostřiva MO45W, TPF je značen čárkovanou čarou 133
Obrázek 124	SEM MO45W, modifikované Alufosem..... 134

Obrázek 125	SEM MO45W, modifikované tripolyfosfátem sodným	134
Obrázek 126	Průřez vypáleného ostřiva z tunelové pece po podrcení.....	136
Obrázek 127	Vliv opakovaného výpalu v tunelové peci na pórovitost ostřiva	137
Obrázek 128	Vliv opakovaného výpalu v tunelové peci na pórovitost ostřiva	137
Obrázek 129	Vliv opakovaného výpalu v šachtové peci na pórovitost ostřiva	138
Obrázek 130	Vysocehlinité ostřivo po druhém výpalu v šachtové peci.....	139
Obrázek 131	Vliv obsahu cementu na množství záměsové vody.....	141
Obrázek 132	Příprava zkušebních těles.....	141
Obrázek 133	Zdánlivá pórovitost žárobetonu v závislosti na teplotě výpalu.....	141
Obrázek 134	Závislost objemové hmotnosti na teplotě výpalu.....	142
Obrázek 135	Trvalé délkové změny v žáru	142
Obrázek 136	Pevnost v tlaku za studena v závislosti na teplotě výpalu	143
Obrázek 137	Pevnost v tahu za ohybu za zvýšených teplot.....	143
Obrázek 138	Únosnost v žáru.....	144
Obrázek 139	Zkušební tělesa při stanovení odolnosti proti náhlým změnám teploty	144
Obrázek 140	Gelační křivky křemičitého solu Ludox HS40	145
Obrázek 141	Gelační křivky, Levasil CS30, CS40.....	146
Obrázek 142	Gelační křivky, Köstrosol 1530	146
Obrázek 143	Reaktivní α - Al_2O_3	147
Obrázek 144	Ukázka použitých mikroplniv: A) reaktivní oxid hlinitý, B) mikrosilika	148
Obrázek 145	Levasil 30, délkové smrštění materiálu s mikroplnivem RA v závislosti na vlhkosti ..	148
Obrázek 146	Levasil 30, délkové smrštění materiálu s matrixem v závislosti na vlhkosti	149
Obrázek 147	Levasil 30, vliv granulometrie mikroplniva na smrštění materiálu	149
Obrázek 148	Závislost délkového smrštění a pevnosti v tahu za ohybu po vysušení.....	150
Obrázek 149	Köstrosol 1530, RA	150
Obrázek 150	Köstrosol 1530, matrix	151
Obrázek 151	Závislost délkového smrštění a pevnosti v tahu za ohybu po vysušení.....	151
Obrázek 152	Levasil, vliv gelačního činidla a teploty výpalu na objemovou hmotnost koloidní vazby s RA	152
Obrázek 153	Köstrosol 1530, vliv gelačního činidla a teploty výpalu na objemovou hmotnost koloidní vazby s RA	152
Obrázek 154	Vliv vypalovací teploty na mineralogické složení xerogelu.....	153
Obrázek 155	Vliv vypalovací teploty na mineralogické složení RA pojeného xerogelem	153
Obrázek 156	Martix pojený koloidní vazbou po výpalu na 1000 °C.....	154
Obrázek 157	Martix pojený koloidní vazbou po výpalu na 1200 °C.....	154
Obrázek 158	Martix pojený koloidní vazbou po výpalu na 1400 °C.....	155

Obrázek 159	Martix pojený koloidní vazbou po výpalu na 1600 °C.....	155
Obrázek 160	Pevnost v tlaku za studena a objemová hmotnost žárobetonu	156
Obrázek 161	Abraze žárobetonu dle ASTM C 704	157
Obrázek 162	Vliv výpalu na zdánlivou pórovitost LCC a ULCC	157
Obrázek 163	Trvalé délkové změny v žáru	158
Obrázek 164	Distribuce velikosti pórů v žárobetonech	158
Obrázek 165	Výsledek korozní kelímkové zkoušky	159

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1	Rozdělení vysocehlinitých tvarových materiálů [16].....	21
Tabulka 2	Vlastnosti mullitu ve srovnání s jinými vysokoteplotními oxidy [2]	24
Tabulka 3	Parametry slinování [57].....	29
Tabulka 4	Teplotní rozsah působení jednotlivých typů vazeb v žárobetonu	36
Tabulka 5	Rozdělení ztekucených (DC) žárobetonů [43]	37
Tabulka 6	Vlastnosti teplotních modifikací SiO ₂	45
Tabulka 7	Formy SiO ₂ a jejich hlavní zdroje	46
Tabulka 8	Minerály obsahující hliník.....	49
Tabulka 9	Chemické složení hlinitanových cementů	53
Tabulka 10	Chemické a mineralogické složení Motimu	54
Tabulka 11	Sklářský dinas-dodavatelé a základní parametry [1]	63
Legenda: PTL-pevnost v tlaku za studena, RUL-únosnost v žáru, OH-objemová hmotnost		63
Tabulka 12	Vliv granulometrie pracovní hmoty na fyzikálně mechanické charakteristiky dinasu	64
Tabulka 13	Vliv druhu křemičitých úletů (MS 9401U, MS971D, MS 983) na parametry dinasu	65
Tabulka 14	Vliv struktury polykarboxylátového superplastifikátoru na vlastnosti cementového tmele [110]	66
Tabulka 15	Vliv plastifikační přísady na dosažený stupeň zhutnění a na konečné fyzikálně-mechanické vlastnosti vypáleného střepeu.	66
Tabulka 16	Vliv zdroje CaO na vlastnosti dinasu.....	68
Tabulka 17	Referenční receptury	70
Tabulka 18	Testované Fe mineralizátory	70
Tabulka 19	Identifikace receptur	75
Tabulka 20	Identifikace výpalů.....	76
Tabulka 21	Průměrná velikost pórů vzorků vypálených na 1415 °C s izotermickou výdrží 30 hodin.78	
Tabulka 22	Ověřované a testované receptury	80
Tabulka 23	Fyzikálně mechanické vlastnosti testovaných vzorků	81

Tabulka 24	Mineralogické složení testovaných vzorků [141]	82
Tabulka 25	Charakteristiky vyrobených zkušebních vzorků.....	86
Tabulka 26	Vybrané receptury a jejich sledované parametry	91
Tabulka 27	Materiálový list optimalizovaných jakostí dinasů.....	91
Tabulka 28	Naměřený obsah minerálů v zahraničních ostřivech	93
Tabulka 29	Charakteristiky ostřiv stanovené pomocí vysokotlaké rtuťové porozimetrie	94
Tabulka 30	Chemické složení jílových surovin	96
Tabulka 31	Slínavost W-super čerstvé, milří a odleželé.....	97
Tabulka 32	Charakteristiky ostřiva stanovené vysokotlakou rtuťovou porozimetrií.....	98
Tabulka 33	Chemické složení jílu FIA	100
Tabulka 34	Charakteristiky vypáleného jílu FIA	104
Tabulka 35	Parametry slínavosti kaolínu GP3	105
Tabulka 36	Slínavost kaolínu KN83	106
Tabulka 37	Slínavost kaolínu DS1.....	106
Tabulka 38	Zatřídění šamotového ostřiva – páleného lupku dle ČSN 721300	108
Tabulka 39	Hutnost lupku A111.....	109
Tabulka 40	Hutnost lupku B253	110
Tabulka 41	Navržené receptury pro přípravu různých druhů vysocehlinitého ostřiva.....	112
Tabulka 42	Zdánlivá pórovitost ostřiva stanovená metodou vysokotlaké rtuťové porozimetrie....	115
Tabulka 43	Průměrná velikost pórů v ostřivu	117
Tabulka 44	Chemická analýza pracovních hmot připravených na kolovém mísiči	121
Tabulka 45	Fyzikální parametry vypálených ostřiv s 10 % mullitového odprachu, při daných teplotách výpalu.....	122
Tabulka 46	Chemické složení ostřiv po výpalu na teplotu 1450 °C.....	123
Tabulka 47	Mineralogické složení mullitického ostřiva [145].....	125
Tabulka 48	Zdánlivá pórovitost testovaných ostřiv (výsledky vysokotlaké porozimetrie)	126
Tabulka 49	Zdánlivá pórovitost modifikovaných ostřiv	128
Tabulka 50	Charakteristiky ostřiva po prvním a druhém výpalu v tunelové peci, vysokotlaká rtuťová porozimetrie	136
Tabulka 51	Charakteristiky ostřiva po prvním a druhém výpalu v tunelové peci, vysokotlaká rtuťová porozimetrie	136
Tabulka 52	Charakteristiky ostřiva po prvním výpalu v šachtové peci, vysokotlaká rtuťová porozimetrie	137
Tabulka 53	Charakteristiky ostřiva po prvním a druhém výpalu v šachtové peci, vysokotlaká rtuťová porozimetrie	138
Tabulka 54	Charakteristiky ostřiva po druhém výpalu v šachtové peci.....	139
Tabulka 55	Použité receptury	140

Tabulka 56	Testované soly	145
Tabulka 57	Složení posuzovaných žárobetonů	156
Tabulka 58	Charakteristiky vzorků po výpalu.....	156
Tabulka 59	Identifikace receptur	157

SEZNAM ZKRATEK

DC	žárobeton hutný
IC	žárobeton izolační
CBC	žárobeton s chemickou vazbou
HBC	žárobeton s hydraulickou vazbou
RCC	žárobeton běžný
DCC	žárobeton ztekucený
MCC	žárobeton se středním obsahem cementu
LCC	žárobeton s nízkým obsahem cementu
ULCC	žárobeton s velmi nízkým obsahem cementu
NCC	žárobeton bezcementový
HA	vysocehlinitý materiál
ZP	zdánlivá pórovitost
ΔG	Gibbsova volná energie, změna
R	označení rychlé fázové přeměny
P	označení pomalé fázové přeměny
T	tridymit
C	cristobalit
Q	křemen
M	mullit
NV	nasákavost
OH	objemová hmotnost
ZP	zdánlivá pórovitost
ZH	zdánlivá hustota
zž	ztráta žíháním
DS	délkové smrštění
PTL	pevnost v tlaku za studena
XRD	Rentgenová difrakční analýza
DTA	diferenční termická analýza
TGA	termo gravimetrická analýza
MOP	měrný objem pórů
REM	rastrovací elektronová mikroskopie
SFC	samotekoucí žárobeton