



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

**ŠAMOTOVÉ OSTŘIVO SE ZVÝŠENÝM OBSAHEM
OXIDU HLINITÉHO**

FIRECLAY GROG WITH A HIGH ALUMINA CONTENT

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Tomáš Mezulianík

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. LENKA NEVŘIVOVÁ, Ph.D.

BRNO 2020



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	N3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Navazující magisterský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607T020 Stavebně materiálové inženýrství
Pracoviště	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student	Bc. Tomáš Mezulianík
Název	Šamotové ostřívo se zvýšeným obsahem oxidu hlinitého
Vedoucí práce	Ing. Lenka Nevřivová, Ph.D.
Datum zadání	31. 3. 2019
Datum odevzdání	10. 1. 2020

V Brně dne 31. 3. 2019

prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA,
dr.h.c.
Vedoucí ústavu

prof. Ing. Miroslav Bajer, CSc.
Děkan Fakulty stavební VUT

PODKLADY A LITERATURA

- [1] KONEČNÝ M. Technologické možnosti využití odpadních jílovců pro výrobu páleného žárovzdorného ostřiva v šachtových pecích, Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně 2017
- [2] MEZULIANIK T. Hutná mullitová ostřiva, Bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně 2018
- [3] ZEMÁNEK D. Výroba žárovzdorného ostřiva v šachtových pecích, Bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně 2017
- [4] NEVŘIVOVÁ L. Raw materials for mullite grog manufacturing. In Construmat 2018. IOP, Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2018. p. 385-390. ISSN: 1757-8981.
- [5] NEVŘIVOVÁ, L. Use of Undersize Fractions of Refractory Claystone for Grog Manufacturing in Shaft Kilns. In Solid State Phenomena. Solid State Phenomena. Trans Tech Publications Ltd, 2018. p. 242-247. ISSN: 1012-0394.
- [6] NEVŘIVOVÁ L., KOVÁŘ P., LANG K., TVRDÍK L., KERŠNEROVÁ L. a VŠIANSKÝ D. Mullitická ostřiva – vstupní suroviny, výroba a jejich vlastnosti. In Suroviny 2018. s. 11-16. ISBN: 978-80-02-02812-3.
- [7] LIANG A. X. and I-WEI Ch. Fabrication of Mullite Body Using Superplastic Transient Phase, May 1992, Journal of the American Ceramic Society 75(5):1085 – 1091, DOI: 10.1111/j.1151-2916.1992.tb05542.x

Platné normy, internetové zdroje a odborné časopisy

ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ

Jednou z cest jak omezit těžbu a spotřebu přírodních surovin při výrobě žáromateriálů je využívání odpadních jíílů a jílovců, které jsou již desítky let haldovány ve společnosti P-D Refractories CZ a.s. Cílem diplomové práce je na základě dosavadních poznatků navrhnout nové receptury pro přípravu ostřiva na bázi hlinitokřemičitanů (ČSN EN ISO 10081-1) s objemovou hmotností nad 2400 kg.m⁻³, nízkou zdánlivou pórovitostí do 12 % a s minimálním obsahem Al₂O₃ 45 %.

V teoretické části diplomové práce popište dosavadní výsledky a zkušenosti se zpracováním jemných (odpadních) frakcí lupku W super a jílovce BVP [1, 2, 3]. Charakterizujte suroviny z vysokým obsahem Al₂O₃, které by bylo možné využít při přípravě ostřiva se zvýšeným obsahem Al₂O₃.

V experimentální části práce proveďte návrh receptur pro přípravu ostřiva výše definovaných vlastností. Jako základní surovinu použijte podsítné podíly jílu BVP a jílovce W super. Obsah Al₂O₃ v ostřivu upravte surovinou vytipovanou na základě rešerše provedené v teoretické části práce. Velmi důležitým parametrem ostřiva je jeho pórovitost. Při přípravě pracovní hmoty věnujte pozornost granulometrickému složení a jejímu vlivu na pórovou strukturu vypáleného ostřiva. Doporučený rozsah práce 60-80 stran.

STRUKTURA DIPLOMOVÉ PRÁCE

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

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

ABSTRAKT

Speciální žárovzdorná ostřiva s vyšším obsahem oxidu hlinitého nejsou v současné době v České republice vyráběna. Cena těchto ostřiv vyráběných v zahraničí je vysoká, proto je snaha o výrobu ostřiv s využitím tuzemských odpadních podílů jílovců, které jsou již desítky let skladovány. Teoretická část diplomové práce popisuje dosavadní výsledky a zkušenosti se zpracováním jemných odpadních podílů jílovce W super a BVP. Charakterizovány jsou vhodné suroviny pro přípravu ostřiva se zvýšeným obsahem oxidu hlinitého. V experimentální části práce je provedeno ověření možnosti výroby ostřiv se zvýšeným obsahem Al_2O_3 dle navržených receptur.

KLÍČOVÁ SLOVA

Mullit, žárovzdorná ostřiva, vysocehlinitá ostřiva, odpadní jílovec, jíl

ABSTRACT

Special refractory grog with increased alumina content are not currently produced in the Czech Republic. The price of these grogs produced abroad is high, so there is an effort to produce grogs using domestic waste fractions of claystones, which have been stored for decades. The theoretical part of the thesis describes the current results and experience with the processing of fine waste parts of claystone W super and BVP. Suitable raw materials for the preparation of grog with an increased content of alumina are characterized. In the experimental part of the thesis is verified the possibility of production of grogs with increased content of Al_2O_3 according to the proposed prescriptions.

KEYWORDS

Mullite, refractory grog, high alumina grog, waste claystone, clay

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

Bc. Tomáš Mezulianík *Šamotové ostřívo se zvýšeným obsahem oxidu hlinitého*. Brno, 2019. 80 s., Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Lenka Nevřivová, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ O PŮVODNOSTI ZÁVĚREČNÉ PRÁCE

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci s názvem *Šamotové ostřívo se zvýšeným obsahem oxidu hlinitého* zpracoval(a) samostatně a že jsem uvedl(a) všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 10. 1. 2020

Bc. Tomáš Mezulianík
autor práce

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji Ing. Lence Nevřivové, Ph.D. za metodickou pomoc, cenné rady a vstřícný přístup při zpracování diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat zaměstnancům ze společnosti P-D Refractories CZ a.s. za poskytnuté materiály a ochotný přístup při řešení diplomové práce. Také bych chtěl poděkovat celé své rodině za podporu v průběhu celého studia.

OBSAH

ÚVOD.....	1
TEORETICKÁ ČÁST	2
1 MULLIT.....	2
1.1 Struktura a vlastnosti mullitu	4
1.2 Cizí kationty včleněné do mullitu.....	5
1.2.1 Začlenění přechodného kovu.....	5
1.2.2 Inkorporace dalších cizích kationtů	6
1.3 Výroba mullitu.....	6
1.3.1 Sintrovaný mullit	7
1.3.2 Tavený mullit	8
1.3.3 Chemický mullit	8
2 SUROVINY PRO VÝROBU MULLITU	11
2.1 Kaolinitické suroviny	11
2.1.1 Tuzemské kaolíny.....	11
2.1.2 Zahraniční kaolíny	12
2.1.3 Tuzemské jílové suroviny.....	12
2.2 Vysocehlinité suroviny	14
3 DOSAVADNÍ POZNATKY JÍLOVCE W SUPER A JÍLU FIA	20
3.1 Jílovec W super	20
3.1.1 Výroba žárovzdorného ostřiva v šachtových pecích, rok 2017.....	20
3.1.2 Hutná mullitová ostřiva, rok 2018.....	21
3.1.3 Žárovzdorné ostřivo se zvýšeným obsahem mullitu, rok 2019	22
3.2 Jíl FIA	23
3.2.1 Technologické možnosti využití odpadních jílovců pro výrobu páleného žárovzdorného ostřiva v šachtových pecích, 2017	24
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	25
4 METODIKA.....	25
4.1 Metodika prováděných experimentů	27
4.1.1 ČSN EN 993-1 Stanovení objemové hmotnosti, zdánlivé pórovitosti, zdánlivé hustoty a nasákavosti hydrostatickým vážením.....	27
4.1.2 Stanovení mineralogického složení	28
4.1.3 Stanovení distribuce velikosti pórů.....	29
4.1.4 Skenovací elektronová mikroskopie.....	30
5 SUROVINY POUŽITÉ PRO VÝROBU	30
6 ETAPA I – Granulometrie jílu FIA.....	31
6.1 Příprava zkušebních těles.....	31
6.2 Vyhodnocení výsledků zkoušek	32
7 ETAPA II – Optimalizace receptur.....	37

7.1	Vyhodnocení výsledků zkoušek	37
8	ETAPA III – Stanovení optimálního způsobu mísení	40
8.1	Příprava zkušebních těles	40
8.2	Vyhodnocení výsledků zkoušek	41
8.2.1	Vnitřní struktura materiálu	53
8.2.2	Mineralogické složení	57
8.3	Diskuse výsledků III. Etapy	61
8.3.1	Mineralogické složení	61
8.3.2	Homogenizace pracovní hmoty	61
9	ETAPA IV – Ověření výroby vysocelinitého ostřiva	67
9.1	Vyhodnocení výsledků zkoušek	67
9.2	Vnitřní struktura ostřiv	70
9.3	Mineralogické složení	71
ZÁVĚR		73
SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ		75
SEZNAM OBRÁZKŮ		78
SEZNAM TABULEK		80

ÚVOD

Výroba žárovzdorných materiálů se neobejde bez speciálních vysocehlinitých ostřiv. Tato ostřiva jsou vyráběna v zahraničí, avšak z důvodů vysoké ceny se jeví jako vhodné vyrábět tato ostřiva ze surovin dostupných v České republice. Jednou z cest, jak tyto žáromateriály vyrábět je využitím odpadních jílovců, které jsou již desítky let haldovány společností P-D Refractories CZ a.s. Využití těchto odpadních jílovců by bylo výhodné jak z hlediska ekonomického, tak z hlediska šetrnosti k životnímu prostředí, jelikož by došlo k omezení těžby a spotřeby primárních přírodních neobnovitelných zdrojů surovin.

Teoretická část diplomové práce je zaměřena na minerál mullit, jeho vlastnosti a strukturu. Charakterizovány jsou jílové a kaolínové suroviny vhodné pro výrobu mullitických ostřiv. V diplomové práci jsou popsány také suroviny s vysokým obsahem Al_2O_3 , které je možné využít při přípravě ostřiva se zvýšeným obsahem oxidu hlinitého. Rešerše popisuje dosavadní výsledky a zkušenosti se zpracováním jemných odpadních podílů jílovce W super a BVP.

V experimentální části je ověřována možnost výroby ostřiv se zvýšeným obsahem Al_2O_3 , podle navržených receptur. Vstupní surovinou jsou podsítné podíly jílovce BVP. Pro dosažení požadovaného minimálního obsahu Al_2O_3 45 %, byl použit mullitový odprach MOTIM. První etapa experimentální části se zabývá granulometrickým složením a jeho vlivem na pórovou strukturu vypáleného ostřiva. V druhé etapě byl ověřován vliv granulometrického složení na nových recepturách s využitím kaolínu DS1 a KN83. V třetí etapě jsme se zaměřili na návrh vhodných receptur z jílových a kaolinitických surovin různého procentuálního zastoupení, vlhkost pracovní hmoty a byl posuzován vliv způsobu mísení pracovní hmoty. Čtvrtá etapa se věnuje návrhu a ověření možnosti výroby ostřiva se zvýšeným obsahem oxidu hlinitého.

Cílem diplomové práce je návrh a ověření možnosti výroby ostřiva na bázi hlinitokřemičitanů s objemovou hmotností nad $2400 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, nízkou zdánlivou pórovitostí do 12 % a s minimálním obsahem Al_2O_3 45 %.

TEORETICKÁ ČÁST

1 MULLIT

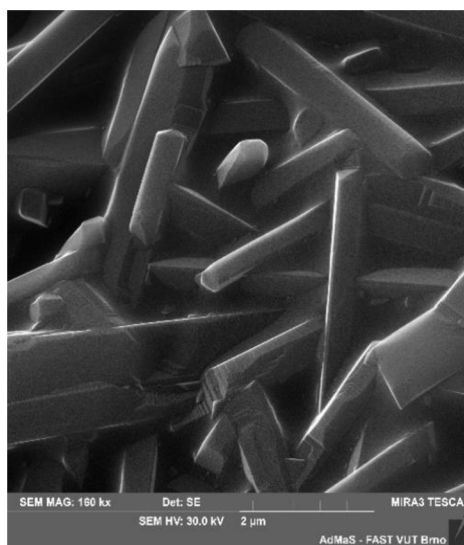
Mullit je minerál patřící do systému $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, příbuzný minerálům sillimanitu a andalusitu, patřících do skupiny Al_2SiO_5 . Ve fázovém diagramu skupiny minerálů Al_2SiO_5 se nachází v poli nejvyšších teplot a nízkých tlaků. Krystalizuje v romboické symetrii s prostorovou skupinou *Pbam*. Nejčastěji tvoří prizmatické krystaly, jehličky až tence vláknité agregáty. Prizmatické krystaly mullitu mají v příčném řezu téměř čtvercový průřez. Lesk mullitu je skelný, tvrdost podle Mohse 6-7 a štěpnost je velmi dokonalá podle (010). Barvu má bílou až nažloutlou, fialovou nebo narůžovělou. Hustota mullitu je $3,0 - 3,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Chemický vzorec mullitu je přibližně $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, uvedený ve formě oxidů pak $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. [1]

Mullit získal mimořádný význam jako materiál pro tradiční i vyspělou keramiku díky svým příznivým tepelným a mechanickým vlastnostem. Většina tradičních keramických výrobků má mullit jako součást ve svém složení konečné fáze, protože výchozí materiály se obvykle skládají z jílu a křemíku. Mikrostruktury materiálů také obsahují sklo s nízkou teplotou tání. Široká technická použitelnost mullitové keramiky je odvozena od jejích vynikajících vlastností, jako je vysoká tepelná stabilita, vynikající odolnost proti termálním šokům, nízká hustota, nízká tepelná roztažnost a vodivost, s vhodnou pevností a lomovou houževnatostí. Dále mullitová keramika vykazuje nízkou plynopropustnost a velmi dobrou odolnost proti tečení, vysokou pevnost v tlaku a dobrou odolnost proti korozi v těžkých atmosférických podmínkách. Porovnání technicky relevantních vlastností mullitové keramiky s jinými oxidovými keramikami je uvedeno v tabulce 1. Porovnání na jedné straně ukazuje vysoký potenciál mullitu pro keramiku, avšak na straně druhé zdůrazňuje nutnost hlubšího prozkoumání vztahu mezi krystalovou strukturou a vlastnostmi mullitu. [2]

Tab. 1: Vlastnosti mullitu ve srovnání s jinými vysokoteplotními oxidy [2]

	Tiellit Al_2TiO_5	Cordierit $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	Spinel MgAl_2O_4	Korund Al_2O_3	Stabilizovaný zirkon ZrO_2	Mullit $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
Bod tání T_M [°C]	1860	1465	2135	2050	2600	≈ 1830
Hustota ρ [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	3,68	2,2	3,56	3,96	5,60	≈ 3,2
Koeficient lineární tepelné roztažnosti α 20 °C - 1400 °C [10^{-6}K^{-1}]	≈ 1	≈ 0	9	8	10	≈ 4,5
Tepelná vodivost λ , při 20 °C	1,5-2	≈ 10-15	13	26	1,5	6
při 1400 °C [kcal/mhK]	2,5	-	4	4	2	3
Pevnost [MPa]	30	120	180	500	200	≈ 200
Lomová houževnatost K_{Ic} (MPam ^{0,5})	-	≈ 1,5	-	≈ 4,5	≈ 2,4	≈ 2,5

Běžná použití mullitu zahrnují žárovzdorné materiály v metalurgickém průmyslu pro konstrukce elektrických pecí, mísiče horkých kovů a indukční pece s nízkou frekvencí. Ve sklářském průmyslu se tyto žárovzdorné materiály používají v horní pozici nádrže, ve které 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. [2; 3]



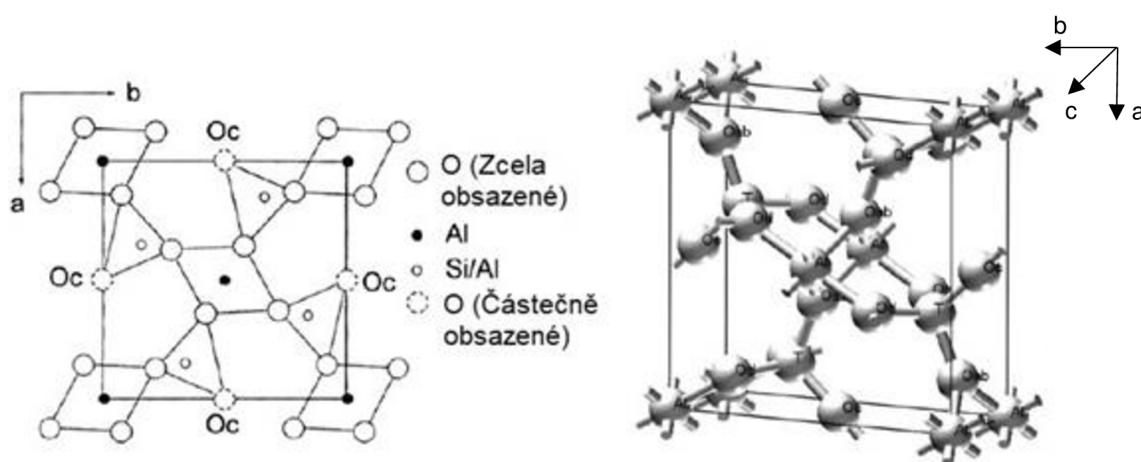
Obr. 1: Krystaly mullitu (zvětšení 160 000x)

1.1 Struktura a vlastnosti mullitu

Mullit vykazuje různé poměry Al k Si, vztahující se k pevnému roztoku $\text{Al}_{4+2x} \cdot \text{Si}_{2-2x} \cdot \text{O}_{10-x}$, přičemž x je v rozmezí přibližně 0,2 až 0,9 (zhruba 55 až 90 molárních procent Al_2O_3). V závislosti na teplotě syntézy a atmosféře je mullit schopen inkorporovat řadu kationtů přechodného kovu a dalších cizích atomů.

Anizotropie pojivového systému mullitu má hlavní vliv na anizotropii jeho fyzikálních vlastností. Například:

- nejvyšší podélná elastická tuhost je pozorována u rovnoběžky s osou c , nižší elastická tuhost u rovnoběžky s osou a , a především u rovnoběžky s osou b
- maximální tepelná vodivost se vyskytuje u rovnoběžky s osou c , u rovnoběžky s osou a , b je tepelná vodivost nižší
- velká tepelná roztažnost je zaznamenána zejména u rovnoběžky s osou b
- nejrychlejší růst krystalů a nejvyšší koroze nastává u rovnoběžky s osou c .



Obr. 2: Schéma prostorové skupiny $P6_{3}am$ mullitu [4]

Měření tepelné kapacity a tepelné roztažnosti mullitů vykazují reversibilní anomálie v teplotním rozmezí 1000 až 1200 °C. Předpokládá se, že tetraedrální kationty jsou přemostěny atomy kyslíku, a neobsazená kyslíková místa podléhají dynamickým procesům změny polohy při vysokých teplotách. [2]

Mullit se používá pro vysokoteplotní aplikaci díky své dobré odolnosti proti tečení a vysoké pevnosti v tlaku při zvýšené teplotě. Pevnost v ohybu a odolnost proti tečení jsou výrazně ovlivněny přítomností skelných inkluzí. Při nepřítomnosti skelné fáze si mullit zachovává své pevnosti do 1500 °C, s vynikající odolností proti teplotním šokům a nízkou tepelnou vodivostí. Zpracování mullitu je podstatným

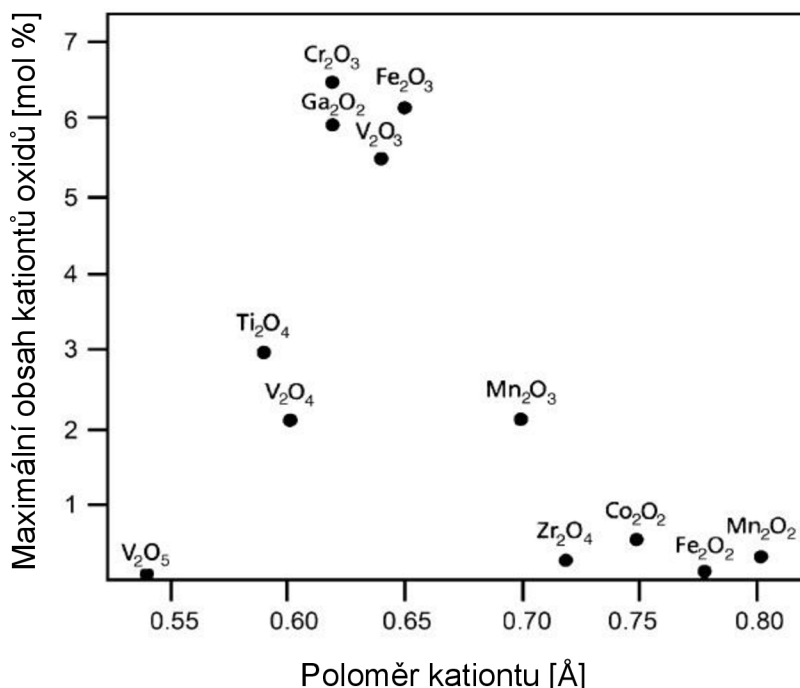
faktorem, má-li být dosaženo hutné keramiky, která je schopná plnit svůj potenciál vysokoteplotní odolnosti. Hodnoty pevnosti v ohybu se mohou lišit od 120 MPa do více než 400 MPa. Rozdíly pevností lze vysvětlit na základě dosažené hustoty, morfologie zrn a přítomností dalších krystalických a amorfních fází. [3]

1.2 Cizí kationty včleněné do mullitu

V závislosti na teplotě syntézy a atmosféře je mullitová struktura schopna začlenit velké množství cizích kationtů. V této kapitole jsou uvedeny základy inkorporace cizího kationtu do mullitu.

1.2.1 Začlenění přechodného kovu

V závislosti na teplotě syntézy a atmosféře obsahuje mullit Ti^{3+} , Ti^{4+} , V^{3+} , V^{4+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} a Co^{2+} , i když ve výrazně odlišných množstvích. Horní mez rozpustnosti je řízena poloměry a oxidačními stavy iontů přechodných kovů. Nejvyšší stupně inkorporace jsou pozorovány pro V^{3+} , Cr^{3+} a Fe^{3+} , následované Ti^{4+} . Pouze velmi malá množství iontů Mn^{2+} , Fe^{2+} a Co^{2+} mohou vstoupit do struktury mullitu (Obr. 3). [2; 5]



Obr. 3: Množství začlenění přechodového kovu do mullitu v závislosti na poloměru kationtů [2]

Ionty přechodného kovu přednostně vstupují do oktaedrální polohy v mullitu, kde nahrazují Al, ačkoli podrobnosti o procesu inkorporace mohou být odlišné.

1.2.2 Inkorporace dalších cizích kationtů

Kromě přechodných kovů je mullitová struktura schopna začlenit řadu dalších cizích kationtů, ačkoli ve více či méně vysokých koncentracích. Podle mikrochemických vztahů a vzhledem k tomu, že mullity dopované Ga^{3+} vykazují nejsilnější inkorporaci, která způsobuje expanzi rovnoběžnou s krystalografickou osou b, bylo navrženo, že Ga^{3+} příznivě nahrazuje Al^{3+} v oktaedrických mřížkových pozicích.

Griesser a kol. uvedli, že existuje silná tendence mullitu pro začlenění B^{3+} . Bylo dokázáno, že obsah B_2O_3 dosahoval až 20 mol %. Podle mikrochemických studií jsou kationty alkalických kovů a kovů alkalických zemin schopny vstoupit do mullitové struktury, avšak v malém množství. Kation Na^+ může být díky své velké velikosti začleněn pouze do termálně expandované mullitové struktury při vysokých teplotách. Mullit obsahuje až 0,5 hmotnostních procent MgO . Začlenění Na^+ i Mg^+ klesá s teplotou, a jsou vzájemně korelovány s obsahem Al ve fázi. Schneider dokázal, že Zr^{4+} vstupuje do mullitové struktury v malém množství ($\leq 0,8$ hm. % ZrO_2), a že začlenění Zr^{4+} roste spíše s teplotou než s objemovým obsahem ZrO_2 . V mullitové struktuře byla v malém množství dokázána existence i dalších cizích kationtů, jako Sn^{4+} , Mo^{3+} , Eu^{2+} a Eu^{3+} . [2; 5]

1.3 Výroba mullitu

Metody přípravy mullitu lze rozdělit do tří různých způsobů přípravy:

1. Sintrovaný mullit
2. Tavený mullit
3. Chemický mullit (mullit vysoké čistoty)

Výchozí materiály lze rozdělit do 6 kategorií:

1. Směs pevných látek (oxidy, hydroxidy, soli a jílové minerály)
2. Směs solů
3. Směs solů a solí
4. Směs Si-alkoxidů a Al-solí
5. Směs Al-alkoxidů a Si-alkoxidů
6. Směs jiných materiálů

Homogenita surovin do značné míry závisí na použité metodě zpracování a syntézy. Mechanismus tvorby mullitu závisí na metodě kombinování reakčních

složek obsahujících oxid hlinitý a oxid křemičitý. Vliv má také teplota, při které reakce vede k tvorbě mullitu (mullitizační teplota). Mullitizační teploty se liší až o několik set stupňů Celsia, v závislosti na použité metodě syntézy. [3]

1.3.1 Sintrovaný mullit

Sintrovaný mullit je vyráběn z výchozích materiálů reakcemi řízenými difuzí v pevném stavu. Jako výchozí materiály bývají použity oxidy, hydroxidy, soli a křemičitany. Obsah Al_2O_3 v sintrovaných mullitech je ovlivněn jeho slinovací teplotou, dobou tepelného zpracování, počátečním objemovým složením, velikostí zrn a účinností míchání výchozích materiálů.

Mullitizace probíhá v pevné či přechodné kapalně fázi reakcí výchozích materiálů pomocí interdifúze atomů hliníku, křemíku a kyslíku. Od této formace se reakce považuje za probíhající difúzi dvou složek, teplota mullitizace může být snížena použitím jemnějších prášků a lepší homogenizací. Výchozí materiály obsahující SiO_2 a Al_2O_3 mají obvykle velikost mikrometrů, avšak nejsou dostatečně malé, aby se dosáhlo úplné mullitizace při relativně nízkých vypalovacích teplotách. Dalším důvodem vysokých vypalovacích teplot pro tvorbu mullitových prášků vysoké hustoty je nízký objemový a zrnitý difúzní koeficient pro mullit.

Rozsáhlá mullitizace vyžaduje velmi vysoké teploty v rozmezí 1600 až 1700 °C, což je příliš vysoká teplota na výrobu surovin pro účely slinování. Pro snížení mullitizačních teplot je výhodné použít systémy, ve kterých jsou hliníkové a křemíkové komponenty atomově smíchány.

Hlinitokřemičité minerály, známe jako mullitové suroviny, jsou jílové minerály jako je kaolinit ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), pyrofylit ($4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) a polymorfní formy Al_2SiO_5 sillimanit, andalusit a kyanit. K výrobě jsou používány také směsi boehmitu a diasporu, oba s kompozicí $\text{AlO}(\text{OH})$, gibssit $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ a žárovzdorný bauxit s oxidem křemičitým.

Při klasické metodě přípravy mullitu se kaolinit a příbuzné materiály tepelně rozkládají na smíšené oxidy a ty se transformují na mullit několika kroky při vysoké teplotě podle reakce znázorněné na obrázku 4. Kde \square = volné místo, a (a) a (b) jsou alternativní fáze spinelového typu. [3]

Metoda Sol-Gel

Sol-gel metoda je hojně používaná k výrobě mullitových prášků a vláken při relativně nízkých teplotách zpracování. Při zpracování metodou sol-gel jsou koloidní částice nebo molekuly v suspenzi, nebo solu, vystaveny chemické změně (např. změně pH), která způsobuje jejich spojení v souvislou síť, nazývanou gel. Sol-gel metoda umožňuje přípravu homogenního a reaktivního gelu, který lze slinovat při nízké teplotě, a může být dosaženo homogenní submikronové mikrostruktury. K mullitizaci dochází při teplotách přibližně 1200 až 1300 °C.

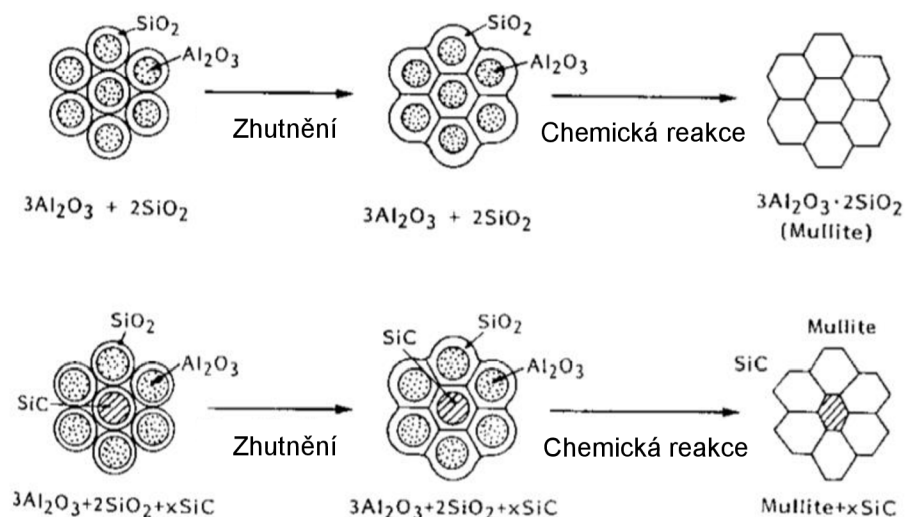
Ghate a kol. (1973) využili křemičitého a hlinitého solu pro syntézu mullitu. Připravili sol oxidu hlinitého dispergováním částic $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ v roztoku HCl. K této suspenzi byl pomalu přidán křemičitý sol a pH bylo nastaveno na hodnotu 6-7. V tomto rozmezí pH jsou povrchy oxidu hlinitého kladně nabity, zatímco povrchy částic oxidu křemičitého jsou nabity záporně. Z tohoto důvodu může být očekávána heteroflokulace, která způsobuje dokonalé smíchání dvou sol částic. [3]

Metoda srážení

Základem této metody je příprava sraženin z čirého roztoku za použití srážedla. Existují dva druhy srážecích metod: koprecipitace a homogenní srážení. Metoda koprecipitace spočívá v přidání srážedla (obvykle roztok amoniaku) k roztoku za vzniku sraženin. Homogenní srážení zahrnuje jako první rozpuštění srážedla (jako močovina nebo hexamethylentetramin – urotropin) předem v roztoku, a následné vytvoření sraženiny změnou pH roztoku prostřednictvím rozkladu srážedla v roztoku.

Jako zdroje hliníku bývá použito mnoho výchozích materiálů: sírany, nitráty, chloridy, alkoxidy atd. Materiály pro křemíkovou složku jsou omezeny, běžně se používají alkoxidy křemíku, a výjimečně křemičitan sodný, chlorid křemičitý a octan křemičitý.

O metodách přípravy za použití kombinace alkoxidu křemičitého a solí hliníku bylo vydáno mnoho zpráv. Při tomto způsobu se výchozí složky rozpustí v etanolu, sraženiny se získají přidáním roztoku amoniaku. Okada a Otsuka [6] rozpustili TEOS a dusičnan hlinitý v etanolu, kde sraženiny byly získány přidáním roztoku amoniaku během intenzivního míchání roztoku. Vlivem mechanismu koprecipitace je vnitřní část sraženiny považována za kompozici bohatou na oxid hlinitý, zatímco povrchové části jsou bohaté na oxid křemičitý (Obr. 6).



Obr. 6: Slinovací mechanismy mullitu [3]

Metoda hydrolyzy

Hydrolyza probíhá přidáním vody, v některých případech se přidává kyselina jako katalyzátor pro hydrolyzu alkoxidů. Při použití zásaditého katalyzátoru, jako je amoniak, se očekává hydrolytická reakce, která je výsledkem nukleofilní reakce atomu křemíku s OH. [3]

Metoda sprejové pyrolýzy

Metoda sestává z atomizace roztoku prekursoru na kapičky, které jsou následně vháněny skrz pec, aby se vysušily a kalcinovaly. Okamžitě dochází k reakci, jako je odpařování rozpouštědel, srážení sloučenin a tepelné rozklady. Proto se tato metoda považuje za vhodný způsob přípravy pro syntézu vícesložkové keramiky. Mullitické prášky vzniklé tímto způsobem mají charakteristický sférický tvar, a submikronovou až mikronovou velikost. [3]

Metoda chemické depozice par (CVD)

Metoda CVD využívá procesy v plynné fázi pro syntézu mullitu. Hori a Kurita (1990) použili jako výchozí materiály chloridy křemíku a hliníku. Chloridy byli odděleně odpařeny a transportovány plynným dusíkem do směšovací zóny. Ve směšovací zóně byly rychle zahřívány plamenem o teplotě cca. 1900 °C, který byl poháněn kyslíkem a vodíkem. Získané prášky měly kulovitý tvar a velikost 40 až 70 nm. Rozsáhlá mullitizace nastala při 1000 °C, avšak úplná mullitizace vyžadovala teploty až 1500 °C. [3; 7]

2 SUROVINY PRO VÝROBU MULLITU

Podobně jako u šamotových výrobků, tak i u výroby vysocehlinitých materiálů je skladba surovinové směsi určujícím parametrem pro celý technologický proces a rozhoduje o výsledných vlastnostech produktu. Mullitická ostřiva jsou vyráběna z jílových nebo kaolínových surovin s přidavkem vysocehlinité suroviny.

2.1 Kaolinitické suroviny

Vybrané jílové a kaolínové suroviny jsou popsány v následujících kapitolách. Další skupinu tvoří plavené kaolíny, které se liší nejen chemickým složením, ale i dalšími vlastnostmi. Kaolíny Sedlec Sla, KN1, OT78 a OT82 jsou kaolíny s velmi vysokým obsahem kaolinitu nad 85 %, a s vysokým obsahem Al_2O_3 . Mezi nízkoalkalické patří kaolín KN1, ostatní se řadí mezi středně alkalické. Kaolíny kvality KDG, SPEX a DS1 obsahují od 70 do 85 % kaolinitu, se středním obsahem Al_2O_3 , přičemž kaolín KDG je středně alkalický, a kaolíny SPEX a DS1 jsou vysoce alkalické. Mezi zahraniční kaolinitické suroviny vhodné pro výrobu ostřiv patří kaolín KN83, GP3 a ZRef1. Dostupnost čistých kaolinitických surovin je zpravidla velmi nízká. [9; 10]

Tab. 2: Chemické složení tuzemských a zahraničních kaolinitických surovin [9]

Kaolíny	ZŽ	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
	[%]								
Tuzemské									
SPEX	-16,35	41,17	53,93	1,48	1,77	0,22	0,25	0,23	0,61
KDG	-12,95	37,16	59,61	0,79	0,49	0,37	0,45	0,04	0,99
KN1	-14,87	42,42	54,93	1,26	0,57	0,34	0,23	0,92	0,08
OT78	-13,00	42,42	53,88	1,26	0,57	0,34	0,23	0,92	0,08
OT80	-12,00	41,89	54,34	1,25	0,79	0,23	0,23	0,91	0,08
Zahraniční									
ZRef1	-13,47	43,53	53,57	0,43	1,50	0,29	0,07	0,15	0,36

2.1.1 Tuzemské kaolíny

Kaolín DS1

Kaolín DS1 je těžený v lokalitě Horní Bříza společností LB Minerals sídlící v České republice. Jedná se o sypký prášek tvořený minimálně z 40 % částicemi o velikosti menší než 2 μm . Z mineralogického hlediska je dominantní složkou kaolinit s obsahem 69,9 %. Dále obsahuje 6,2 % illitu, 0,6 % anatasu, 10,8 % křemene a 12,5 % živců. [11]

Chemické složení kaolínu DS1: 37,93 % Al_2O_3 ; 56,49 % SiO_2 ; 0,61 % Fe_2O_3 ; 0,68 % TiO_2 ; 0,32 % CaO ; 0,24 % MgO ; 0,10 % Na_2O ; 3,53 % K_2O

Kaolín Sedlec Ia

Sedlec Ia je nejznámějším a nejstarším výrobkem společnosti Sedlecký kaolin a. s. Jeho hlavní složkou je kaolinit, jehož obsah v plaveném kaolinu dosahuje až 90 %. Příměsi 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.

Chemické složení kaolínu Sedlec Ia: 41,72 % Al_2O_3 ; 54,52 % SiO_2 ; 1,15 % Fe_2O_3 ; 0,30 % TiO_2 ; 0,71 % CaO ; 0,24 % MgO ; 0,05 % Na_2O ; 1,21 % K_2O . [12]

2.1.2 Zahraniční kaolíny

Kaolín KN83

Kaolín KN83 vyrábí společnost SOKA v Kozjatynu na Ukrajině. Vyznačuje se vysokou bělostí. Oproti kaolínu DS1 má větší obsah kaolinitu a nižší obsah alkálií. Z mineralogického hlediska obsahuje 93,3 % kaolinitu, 4,1 % illitu, 0,8 % anatasu, 1,8 % křemene a 0,6 % živce. Surovina je dodávána ve formě nudliček.

Chemické složení kaolínu KN83: 43,53 % Al_2O_3 ; 53,57 % SiO_2 ; 0,43 % Fe_2O_3 ; 1,50 % TiO_2 ; 0,29 % CaO ; 0,29 % MgO ; 0,36 % Na_2O ; 0,15 % K_2O . [9]

Kaolín GP3

Kaolín GP3 vyrábí stejně jako kaolín KN83 společnost SOKA. Vyznačuje se vysokým obsahem kaolinitu s vysokou bělostí, a malým obsahem alkálií. Mineralogické složení kaolínu GP3 je: 89,7 % kaolinitu, 4,7 % illitu, 0,7 % anatasu, 4,3 % křemene a 0,6 % živce.

Chemické složení kaolínu GP3: 42,04 % Al_2O_3 ; 54,86 % SiO_2 ; 0,87 % Fe_2O_3 ; 0,81 % TiO_2 ; 0,24 % CaO ; 0,23 % MgO ; 0,28 % Na_2O ; 0,57 % K_2O . [9; 13]

2.1.3 Tuzemské jílové suroviny

Jako neoptimálnější varianta se z praktického a ekonomického hlediska jeví modifikace žárovzdorného jílovce W super a FIA. Žárovzdorný jíl B1 nachází uplatnění jako pomocná surovina pro zvýšení hutnosti vypáleného ostřiva.

Jílovec W super

Jílovec W super těží společnost Keramost Most v lokalitě Vyšehořovice. Jílovec W super užívá společnost P-D Refractories v závodě Březina k výrobě žárovzdorných ostřiv. Jedná se přesněji o podsítný jílovec W super frakce 0-25 mm. Podsítný jílovec vzniká při třídění žárovzdorných jílovců před výpalem v šachtové peci, jelikož frakce pod 25 mm je pro výpal v této peci nevhodná.

Rozdělení podsítných jílovců dle doby odležení:

1. Jílovec W super podsítný čerstvý – čerstvě natěžený
2. Jílovec W super podsítný milíře – doba odležení 5 let
3. Jílovec W super podsítný odleželý – doba odležení 10-15 let

Chemické a mineralogické složení

Jílovec W super se vyznačuje vysokým obsahem kaolinitu a vyšším obsahem illitu. Z hlediska mineralogického složení obsahuje 83,0 % kaolinitu, 11,7 % illitu, 2,5 % anatasu a 2,8 % křemene.

Chemické složení jílovce W super: 42,15 % Al_2O_3 ; 53,19 % SiO_2 ; 1,03 % Fe_2O_3 ; 1,68 % TiO_2 ; 0,38 % CaO ; 0,17 % MgO ; 0,85 % Na_2O ; 0,45 % K_2O .

Jíl FIA

Vzniká při povrchové těžbě, drcení a třídění žárovzdorných kaolinitických jílovců BVP, které se používají pro výrobu šamotových ostřiv vypálených v šachtových pecích. Jílovec BVP těží společnost P-D Refractories v lomu Březinka. Podsítný jíl je pro výpal v šachtových pecích nevhodný, jelikož vlivem malé frakce by mohlo docházet k tvorbě pecních nálepků a následnému ucpání pece. Z tohoto důvodu je jíl haldován jako odpad, a hledá se jeho další využití, což by znamenalo ušetření primárních neobnovitelných zdrojů surovin.

Chemické a mineralogické složení

Mineralogické složení jílovce FIA je naprosto standardní, skládá se z minerálů jako je kaolinit a křemen.

Chemické složení jílovce FIA: 41,17 % Al_2O_3 ; 53,93 % SiO_2 ; 1,48 % Fe_2O_3 ; 1,77 % TiO_2 ; 0,22 % CaO ; 0,25 % MgO ; 0,23 % Na_2O ; 0,61 % K_2O . [8]

Jíl B1

Jíl B1 se řadí do skupiny žárovzdorných kaolinitických jíílů. Těží se na ložisku Nová Ves společností LB-MINERALS s.r.o. Jedná se o jíl s vysokým obsahem kaolínu. Vyznačuje se velmi dobrou vazností a slínavostí s pevným hutným střepem po výpalu. Používá se jako vazná a žárovzdorná složka při výrobě žárovzdorných materiálů vysoké hutnosti a pevnosti.

Chemické a mineralogické složení

Jíl B1 obsahuje z hlediska mineralogie minerály kaolinit, illit, slídu (muskovit) a velmi malé množství křemene.

Chemické složení jílu B1: 37,01 % Al_2O_3 ; 55,10 % SiO_2 ; 2,93 % Fe_2O_3 ; 1,10 % TiO_2 ; 0,50 % CaO ; 0,36 % MgO ; 0,13 % Na_2O ; 2,70 % K_2O . [8]

2.2 Vysocehlinité suroviny

Vysocehlinité suroviny se používají při výrobě mullitických ostřív jako další složka, zejména z důvodu zvýšení obsahu Al_2O_3 . Mezi vysocehlinité suroviny patří reaktivní oxidy hlinité, suroviny na bázi sillimanitů (andalusit, kyanit), mullitový odprach, Virginia kyanite, Kysil 58, ALO EX 30, NO652, NO325 a ALOxSF. Z ekonomického a praktického hlediska se jeví jako nejvhodnější mullitový odprach od maďarské firmy MOTIM Electrocorundum Ltd.

Mullitový odprach MOTIM

Mullitový odprach MOTIM vyrábí maďarská firma MOTIM Electrocorunum Ltd. sídlící v Mosonmagyaróváru. Mullitový odprach se využívá zejména z důvodu zvýšení obsahu Al_2O_3 ve výsledném mullitickém ostřívu, nad požadovaných minimálních 45 %. Mullit je vyráběn z vysoce čistých surovin tavením v elektrické obloukové peci. Zrno mullitu je charakteristické šedivou barvou a vysokou chemickou čistotou. Má vynikající odolnost vůči korozi a teplotním šokům. Mullitické ostřivo MOTIM nachází uplatnění při výrobě žárovzdorných materiálů na bázi křemičitanu hlinitého. Mullitový odprach lze považovat za vedlejší produkt, který je dodáván v mnoha frakcích. Z mineralogického hlediska obsahuje velké množství mullitu 93 %, 3 % korundu a 4 % skelné fáze. Motim má specifickou hmotnost $3,16 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, pórovitost 6 % a teplotu tání $1700 \text{ }^\circ\text{C}$. [14]

Tab. 3: Chemické složení mullitového odprachu MOTIM [14]

Surovina	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Na ₂ O
MOTIM	76,00	23,50	0,06	0,01	0,02	0,06



Obr. 7: Mullitový odprach MOTIM

Technický oxid hlinitý

Oxid hlinitý je poměrně vzácný. Může se však vyskytovat ve formě jednotlivých krystalů α -Al₂O₃ - korundu. Korund je jediná termodynamicky stálá krystalografická modifikace. Vyrábí se z bauxitů s použitím různých postupů, obvykle s pomocí hlinitanu sodného a hydroxidu hlinitého. Nejběžnější chemická příprava je z červeného bauxitu tzv. Bayerovým procesem. Bauxit se běžně skládá z hydrátů hlinitých s obsahem znečišťujících příměsí SiO₂, Fe₂O₃, TiO₂. Při Bayerově postupu se bauxit za zvýšeného tlaku a teploty vyluhuje roztokem NaOH. Z vzniklého roztoku Al(OH)₃ se za pomoci filtrace odstraní nerozpuštěný SiO₂, Fe₂O₃ a TiO₂. Po ochlazení roztoku vzniká γ Al(OH)₃, který je možné expedovat jako tzv. hydrát, nebo se následně kalcinuje v rotační peci při teplotě 1200 °C na α -Al₂O₃. Oxid hlinitý vzniklý Bayerovým procesem obsahuje jako hlavní nečistotu zbytky Na₂O (průměrně 0,3 až 0,5 %), avšak vysoce čistý oxid hlinitý obsahuje pod 0,2 % Na₂O. Obsah znečišťujících oxidů SiO₂ a Fe₂O₃ je obecně pod 0,1 %. Oxid hlinitý se vyrábí různých jakostí v závislosti na čistotě (běžně 99,5 % Al₂O₃) a velikosti zrna. [15; 16; 17]

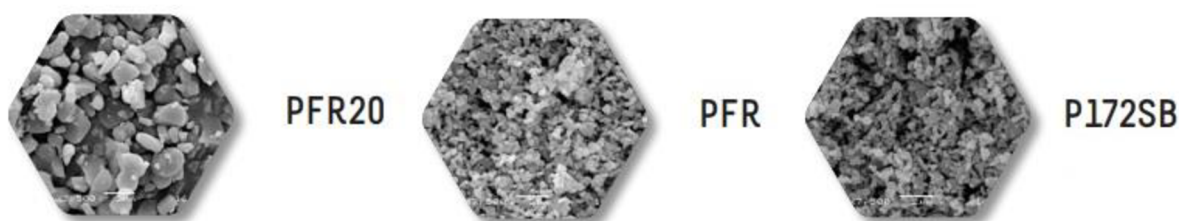
U některých typů surovin se forma α získá kalcinací až při teplotách 1700 °C. Při teplotách 2000 °C vzniká tzv. tabulární korund. Na teplotě kalcinace je závislá hustota 3,94 - 4,00 g·cm⁻³ a měrný povrch 15 - 4 m²·g⁻¹ (hodnoty platí pro rozsah teplot 1100 – 1500 °C).

Oxid hlinitý je důležitým materiál pro výrobu žárovzdorné keramiky. Se zvyšováním obsahu oxidu hlinitého roste mechanická pevnost a tvrdost, zvyšuje se koeficient délkové a teplotní roztažnosti a tepelná vodivost. [18] [19]

Reaktivní oxid hlinitý

Reaktivní oxid hlinitý vzniká intenzivním mletím kalcinovaného oxidu hlinitého. Jedná se o oxidy hlinité vysoké čistoty s obsahem Al_2O_3 obvykle 99,8 %. Vlivem intenzivního mletí je vzniklý reaktivní oxid hlinitý tvořen krystalky menšími než $1 \mu\text{m}$ (obvykle $0,5\text{--}0,6 \mu\text{m}$), a také dochází ke zvýšení měrného povrchu (od 5 do $11 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). Snadnější proces slinutí je zajištěn reaktivitou oxidu hlinitého. K dosažení nejvyšší hutnosti dochází při teplotě o $100\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C}$ nižší než u běžného oxidu hlinitého. Tento materiál dobře reaguje s dalšími látkami, například s jílovými materiály za vzniku mullitu.

Reaktivní oxid hlinitý je základní složkou vysoce kvalitních tvarových a monolitických korundových, a spinelitických žárovzdorných materiálů. Vysoce řízená distribuce velikosti jemných částic až do rozsahu submikronů a vynikající reaktivita zaručují výhodné vlastnosti těchto materiálů – snížení množství záměsové vody monolitických žárovzdorných materiálů, zvýšení odolnosti proti otěru a mechanické pevnosti vytvořením silných keramických vazeb, zvýšení mechanických vlastností při vysokých teplotách náhradou velmi jemných materiálů s nižší žárovzdorností. [16] [20]



Obr. 8: SEM snímky různých druhů reaktivního oxidu hlinitého [20]

nedochází k tvorbě vnitřní pórovitosti. Díky andalusitu dosahují žárovzdorné materiály výborných vlastností. Především vysoké hutnosti, vynikající odolnost proti náhlým změnám teploty, výborné pevnosti a únosnosti v žáru. [21] [22]

Tab. 5: Chemické složení andalusitu [23]

Andalusit	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
%	60,80	38,10	0,10	0,15	0,45

Kyanit

Kyanit, který se vyskytuje v přírodě ve formě podlouhlých úzkých krystalů, má mnoho důležitých (a několik unikátních) vlastností, které z něj činí cennou surovinu v žárovzdorném a keramickém průmyslu. Čistý kyanit obsahuje 63 % oxidu hlinitého, a jedná se tedy o levný zdroj oxidu hlinitého. Při zahřátí se rozkládá na mullit při 1200-1400 °C, což je nižší teplota rozkladu než teplota rozkladu sillimanitu nebo andalusitu. Nejdůležitější u kyanitu je fakt, že podléhá velké nevratné objemové expanzi při teplotě rozkladu. Této expanze mnoho výrobců žárovzdorných a keramických materiálů využívá k vyrovnání rovnováhy mezi smrštěním různorodých jíílů, cementu a jiných pojiv. Nevratná expanze kyanitu je mnohem větší než u ostatních minerálů ve skupině sillimanitů. Množství objemové expanze je závislé na velikosti částic a pohybuje se od více než 25 % pro materiál velikosti 500 mikrometrů, do přibližně 3 % pro kyanit o velikosti 44 mikrometrů.

Kyanit nachází mnoho použití v žárovzdorných a keramických průmyslech. Největším uživatelem kyanitu jsou monolitické žárovzdorné materiály. Kromě toho, že je kyanit zdrojem expanze proti působení smrštění způsobeného cementem a pojivy, je vynikajícím zdrojem oxidu hlinitého a mullitu. Jemnější kyanit je používán pro výrobu tvarovek, které využívají jeho expanze a jemnosti, a zároveň pomáhají snižovat pórovitost a jsou zdrojem mullitu v matrici. Kyanit se používá ve slévárenství jako nátěr forem, kde je důležitým kritériem propustnost plynu. Kyanit se také používá v pecním nábytku k vyrovnání smrštění z jíílů, a poskytuje ekonomický zdroj mullitu při vyšších teplotách. [24]

Tab. 6: Chemické složení kyanitu [24]

Kyanit	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
%	57,50	1,20	40,30	0,60	≤ 0,04	≤ 0,03	≤ 0,04	≤ 0,07	≤ 0,15

Virginia kyanite

Virginia kyanite je přeměněn na mullit kalcinací v rotační peci při teplotě 1450 °C. Jedná se o mullit vyráběný společností Kyanite mining corporation. Z mineralogického hlediska obsahuje 80 % mullitu, 11 % jemně dispergovaného amorfního oxidu křemičitého, 7 % křemene a méně než 1 % cristobalitu. Virginia mullit se liší tvarem zrn a čistotou od mullitu vyráběného kalcinací jílových minerálů. Virginia mullit obsahuje 56-61 % oxidu hlinitého.

Virginia mullit je klíčovou surovinou v mnoha žárovzdorných a keramických aplikacích. Tento mullit má vynikající elektrické vlastnosti, díky kterým se používá v celé řadě elektrických izolátorů. Široce je používán pro výrobu mullito-kordieritového pecního nábytku, který poskytuje vynikající odolnost proti teplotním šokům a vysokou pevnost při vysokých teplotách. [25]

Tab. 7: Chemické složení Virginia mullitu [25]

Virginia mullit	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
%	58,00	1,10	40,20	0,50	≤ 0,04	≤ 0,03	≤ 0,04	≤ 0,07	≤ 0,15

ALO EX 30

Jedná se o oxid hlinitý produkovaný společností MAL Magyar Aluminium, Maďarsko. Produkce oxidu hlinitého je založena na vlhkém hydrátu, který je výsledkem vlastního Bayerova procesu. Aby byly splněny různé požadavky, je vyráběna široká škála oxidu hlinitého a mletého oxidu hlinitého s normálním a nízkým obsahem sodíku. Důležitými vlastnostmi vyráběných oxidů hlinitých jsou: netoxicity, vysoká odolnost vůči obrusu, tvrdost podle Mohse 9, vysoká chemická odolnost, dobrá požární odolnost. [26]

Nabalox NO652 a NO325

Nabalox jsou oxidy hlinité vyráběny německou společností Nabaltec. Nabaltec nabízí více než 70 oxidů hlinitých, které se liší složením, povrchovými vlastnostmi a distribucí zrn. Oxidy hlinité Nabalox se vyznačují vysokou chemickou čistotou a velmi dobrou odolností proti otěru. Speciální oxidy lze použít v keramických komponentech, ať už se jedná o žárovzdorná, keramická nebo brusná průmyslová odvětví. [27]

3 DOSAVADNÍ POZNATKY JÍLOVCE W SUPER A JÍLU FIA

Rešerše je provedena z dosavadně vypracovaných diplomových a bakalářských prací. V rešerši jsou podrobně popsány dosavadní výsledky a zkušenosti se zpracováním jemných podílů jílovce W super a jílu FIA.

3.1 Jílovec W super

Jílovec W super je podrobně popsán v kapitole 2.1.3. V rešerši jsou popsány dosavadní zkušenosti se zpracováním jemných podsítných frakcí jílovce W super. Využití podsítného jílovce W super bylo experimentálně zkoušeno v bakalářských pracích [13; 28], a diplomové práci [29].

3.1.1 Výroba žárovzdorného ostřiva v šachtových pecích, rok 2017 [13]

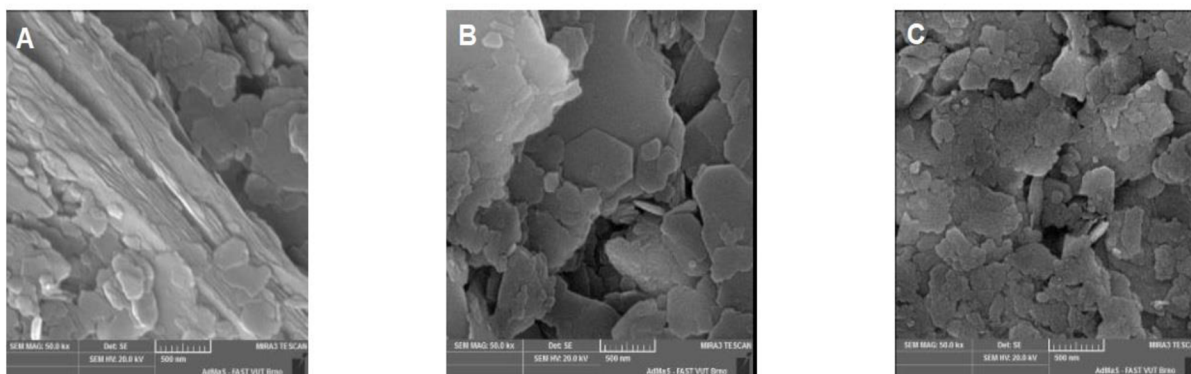
V rámci experimentu bylo sledováno chování žárovzdorného jílovce W super s různou dobou odležení. Byl hodnocen vliv vypalovací teploty a lisovacího tlaku na výsledné fyzikální a mineralogické vlastnosti ostřiva. Následně byly navrženy nové receptury pro výrobu vysocehlinitého ostřiva ze žárovzdorného jílovce W super. Jako korekční surovina zvyšující obsah Al_2O_3 bylo použito odpadní mullitové ostřivo Motim.

Tab. 8: Chemické složení posuzovaných receptur

90% W super+10% Motim	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	Na_2O
%	46,78	49,67	1,63	1,02	0,14	0,07

Výsledky

Doba odležení jílu (0-10 let) nemá vliv na výsledné mineralogické složení, avšak má vliv na fyzikální vlastnosti ostřiva. Doba odležení má vliv především na zvýšení zdánlivé pórovitosti, kdy doba odležení 10 let se jeví jako nevhodná pro výrobu ostřiv. Jílovec W super obsahuje štěpný minerální kaolinit. Jestliže se podsítná frakce jílu nechá odležet na haldách několik let, kaolinit v něm obsažený degraduje, což se projevuje v tvorbě trhlin v jeho struktuře, čímž se zvyšuje pórovitost jílu (Obr. 10). U jílovce W super odleželého, který je haldován deset let dochází ke zmenšení částic kaolinitu pod $1 \mu m$, vrstvy již nemají ostré hrany a struktura se stává „provzdušněnou“. Toto „provzdušnění“ struktury má za následek snížení hutnosti a zvýšení pórovitosti výsledného ostřiva.



Obr. 10: Morfologie kaolinitu A) Jílovec W super stáří 0,5 let B) Jílovec W super stáří 5 let C) Jílovec W super stáří 10-15 let [30]

Ostřívo z mineralogického hlediska obsahuje mullit, cristobalit, nízkoteplotní křemen a skelnou fázi. Teplota výpalu má vliv na výsledné fyzikální a mineralogické vlastnosti. Nejvhodnější teplota výpalu je 1500 °C. Přídavek mullitového odprachu zvyšuje zdánlivou pórovitost ostřiva. Nejnižší dosažená pórovitost činila 5,6 %, což se blíží k porozitě již vyráběných ostřív. Na základě výsledků lze tvrdit, že uvažované suroviny jsou vhodné pro výrobu mullitických ostřív. Jako nejvhodnější se jeví použití jílovce W super čerstvý s přídavkem 10 % mullitového odprachu Motim. Neoptimálnější lisovací tlak jílovce W super je tlak 30 MPa. Do určité míry platí, že s narůstajícím lisovacím tlakem dochází ke snížení zdánlivé pórovitosti.

3.1.2 Hutná mullitová ostřiva, rok 2018 [28]

Experiment se zabýval ověřením vlivu vlhkosti pracovní hmoty a vypalovací teploty na výsledné vlastnosti ostřiva. Byl posuzován vliv přídavku kyseliny fosforečné a jílu B1 k jílovcu W super na výsledné fyzikální a mineralogické vlastnosti ostřív. V rámci experimentu byly navrženy nové receptury ostřív s použitím korekční suroviny Motim, bohaté na obsah Al_2O_3 . Při výrobě ostřív byl posuzován vliv homogenizace v maltovinářské míchačce a kolovém mísiči.

Tab. 9: Chemické složení posuzovaných receptur

Receptura	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
80 % W + 10 % M + 10 % B1	49,86	46,26	1,24	1,54	0,16	0,14	0,72	0,07
75 % W + 10 % M + 15 % B1	49,95	46,00	1,35	1,50	0,17	0,15	0,81	0,08

Výsledky

Jílovec W super je vhodné použít pro výrobu vysocehlitého ostřiva. K tomuto jílu je však potřeba přidat pomocné suroviny. Pro zvýšení obsahu Al_2O_3 v ostřivu bylo

přidáno 10 % odpadního mullitového odprachu, který však zvyšuje výslednou zdánlivou pórovitost. Použitím pomocné suroviny jílu B1 dosáhneme snížení zdánlivé pórovitosti. Kyselina fosforečná může být také použita ke snížení zdánlivé pórovitosti, avšak případná kombinace s jílem B1 ztrácí význam. Dále lze regulovat zdánlivou pórovitost vlhkostí pracovní hmoty a teplotou výpalu. Optimální vlhkost byla stanovena na 6-7 %. V rámci vlhkosti pracovní hmoty byla sledována účinnost homogenizace v kolovém mísiči a maltovinářské míchače. Při míchání v kolovém mísiči byla vlhkost rovnoměrně rozprostřena po celé směsi, naopak v maltovinářské míchače nedošlo k účinné homogenizaci směsi, avšak míchání v maltovinářské míchače se více blíží přípravě v reálném provozu. Nejvhodnější teplota výpalu je 1550 °C, jelikož při ní dosaženo zdánlivé pórovitosti pod 5 %, a z mineralogického hlediska je obsaženo velké množství mullitu, malé množství cristobalitu a křemene. Při teplotě 1250 a 1400 °C obsahuje ostřivo velké množství cristobalitu, a proto nejsou tyto teploty vhodné.

Nejnižší zdánlivá pórovitost 2,4 % byla naměřena při teplotě 1550 °C u receptury 80 % jílovce W super s přidavkem 10 % jílu B1, 10 % Motimu a 2 % kyseliny fosforečné. U této receptury bylo dosaženo objemové hmotnosti 2480 kg·m⁻³.

3.1.3 Žárovzdorné ostřivo se zvýšeným obsahem mullitu, rok 2019 [29]

V diplomové práci byla ověřena možnost přípravy mullitického ostřiva z žárovzdorného jílovce W super, kaolínu GP3, DS1 a KN83 dle navržených receptur. Jako korekční surovina zvyšující obsah oxidu hlinitého v ostřivu byl zvolen mullitový odprach Motim. Posuzován byl vliv teploty výpalu na výsledné fyzikální a mineralogické vlastnosti ostřiva. V experimentu byl sledován vliv zvolených modifikačních přísad na výsledné vlastnosti ostřiva. Hodnocen byl také vliv modifikační přísady v závislosti na teplotě výpalu.

Tab. 10: Chemické složení posuzovaných receptur (M – Motim)

Receptura	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
	[%]							
85% GP3 + 15% M	48,53	48,86	0,76	0,67	0,26	0,20	0,49	0,25
85% KN83 + 15% M	49,74	47,82	0,40	1,23	0,30	0,07	0,31	0,14
85% DS1 + 15% M	45,20	50,19	0,54	0,56	0,32	0,20	2,89	0,10
85% W super + 15% M	48,62	47,51	0,88	1,37	0,37	0,15	0,71	0,38

Výsledky

Ostřiva se zvýšeným obsahem Al_2O_3 lze úspěšně vyrábět ze zvolených surovin. S narůstající teplotou výpalu dochází ke snížení zdánlivé pórovitosti. Pro dosažení zdánlivé pórovitosti pod 5 % postačuje u kaolínů KN83 a DS1 teplota výpalu 1450 °C. Nejnižší zdánlivé pórovitosti 1,7 % je dosaženo u ostřiva z kaolínu KN83 při teplotě výpalu 1550 °C. Při teplotě výpalu 1450 °C dosahuje ostřivo z kaolínu KN 83 zdánlivé pórovitosti 2,0 %. U kaolínu GP3 a jílovce W super je pro dosažení zdánlivé pórovitosti pod 5 % potřeba teplota výpalu nad 1600 °C, jelikož při teplotě výpalu 1550 °C dosahují ostřiva pouze hodnot na hranici 5 % zdánlivé pórovitosti.

Teplota výpalu má vliv na průměrnou velikost krystalů mullitu, kdy s narůstající teplotou výpalu dochází ke zvětšování krystalů mullitu. Největšího nárůstu krystalů mullitu je dosaženo u ostřiva z kaolínu KN83 (10 μm). Z mineralogického hlediska obsahuje největší množství mullitu ostřivo z kaolínu GP3 a jílovce W super. Při porovnání mají ostřiva na bázi kaolínů vyšší množství amorfni fáze oproti ostřivu z jílovce W super. Stupeň mullitizace dosahuje hodnot 1,0 při teplotě výpalu 1450 a 1500 °C u ostřiv z kaolínu GP3 a jílovce W super, to znamená, že všechny možný mullit byl vytvořen.

Z modifikovaných ostřiv se jako nejvhodnější z ekonomického hlediska jeví kombinace jílovce W super s přidavkem přísady Alufos 50 (PZ - 3,3 %). Ostřivo dosahuje požadovaných vlastností a obsah mullitu neklesá, tak jako tomu je u modifikace tripolyfosfátem sodným. Přídavek modifikační přísady má pozitivní vliv na snížení zdánlivé pórovitosti. Pro ostřivo na bázi kaolínu GP3 je nejvhodnější modifikace tripolyfosfátem sodným pro teplotu výpalu 1550 °C, při které je dosaženo zdánlivé pórovitosti 3,8 %. Ostřivo z kaolínu KN83 je vhodné modifikovat tripolyfosfátem sodným při teplotě 1250 °C se zdánlivou pórovostí 5,6 %. Modifikace ostřiva z kaolínu DS1 neměla výrazný vliv na zlepšení výsledných vlastností. Ostřivo z jílu W super je vhodné modifikovat přísadou Alufos 50.

3.2 Jíl FIA

Jílovec FIA je blíže definován v kapitole 2.1.3. Rešerše popisuje zkušenosti se zpracováním podsítných podílů jílu FIA, a vychází z dosavadních poznatků diplomové práce [31].

3.2.1 Technologické možnosti využití odpadních jílovců pro výrobu páleného žárovzdorného ostřiva v šachtových pecích, 2017 [31]

Experimentálně byl ověřován vliv vlhkosti pracovní směsi, vliv lisovacího tlaku a vypalovací teploty na výsledné vlastnosti ostřiva. Byl proveden návrh nových receptur pro výrobu vysocehlinitého ostřiva. Korekční surovinou regulující obsah Al_2O_3 byl zvolen technický oxid hlinitý. Cílem bylo ověření možnosti výroby vysocehlinitého ostřiva s použitím korekční suroviny.

Výsledky

Jemné podíly podsítného jílu FIA je nejvhodnější zpracovávat při vlhkosti 8-12 %, jelikož je dosaženo nejnižší zdánlivé pórovitosti. S narůstající vlhkostí dochází ke snížení zdánlivé pórovitosti, kdy po překročení hranice optimální vlhkosti se vliv lisovacího tlaku zmenšuje, až může dojít k mírnému zvýšení zdánlivé pórovitosti. Vlhkost pracovní hmoty 15 % se z technologického hlediska jeví jako nepřiliš vhodná. Optimální lisovací tlak byl stanoven v rozmezí 20 až 30 MPa. S narůstajícím tlakem dochází ke snížení zdánlivé pórovitosti a ke snížení měrného objemu pórů. Teplota výpalu má vliv na zdánlivou pórovitost, s jejím nárůstem dochází ke snižování pórovitosti ostřiva.

S rostoucím množstvím korekční suroviny bohaté na oxid hlinitý ve směsi dochází ke zvýšení zdánlivé pórovitosti výsledného ostřiva. Minimální teplota výpalu pro výrobu vysocehlinitých ostřiv je 1450 °C, avšak při této teplotě jsou z hlediska mineralogického složení přítomny minerály mullit, cristobalit, křemen a nezreagované zbytky Al_2O_3 . Teplota 1550 °C se jeví jako nejvhodnější, ostřivo dosahuje nejnižší zdánlivé pórovitosti a mineralogické složení obsahuje pouze mullit a malé množství cristobalitu. S narůstající teplotou výpalu dochází ke zlepšení fyzikálních vlastností a mineralogického složení vyráběných ostřiv.

Nejnižší zdánlivá pórovitost 11,5 % byla naměřena u ostřiva s obsahem 50 % Al_2O_3 s vlhkostí pracovní hmoty 15 %, při lisovacím tlaku 30 MPa a při vypalovací teplotě 1550 °C.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část práce navazuje na vývoj žárovzdorného ostřiva prováděný v letech 2017 až 2019. Cílem experimentální části diplomové práce bylo na základě provedené rešerše navrhnout a ověřit nové receptury pro výrobu hutného žárovzdorného ostřiva. Experimentální část je rozdělena do čtyř etap, které na sebe logicky navazují. Metodika prováděných experimentů je pro všechny etapy stejná.

4 METODIKA

Experimentální část diplomové práce sestává ze čtyř etap. V první etapě jsme věnovali pozornost granulometrickému složení a jejímu vlivu na pórovou strukturu vypáleného ostřiva. V druhé etapě byla vybrána nejlepší receptura z první etapy, a byla porovnána s nově navrženými recepturami za použití kaolinitických surovin. Ve třetí etapě jsme se zaměřili na návrh vhodných receptur z jílových a kaolínových surovin různého procentuálního zastoupení, vlhkost pracovní hmoty a byl posuzován vliv způsobu mísení pracovní hmoty. Ve čtvrté etapě byly receptury modifikovány surovinou bohatou na Al_2O_3 tak, aby splňovaly minimální obsah Al_2O_3 45 %. Cílem experimentální části je ověření možnosti výroby mullitického ostřiva.

ETAPA I – Granulometrie jílu FIA

První etapa experimentu má za úkol posoudit, do jaké míry ovlivní rozdílné zastoupení frakcí jílu FIA výsledné vlastnosti ostřiva, zejména pórovou strukturu. Vstupní surovinou byly podsítné podíly jílu FIA, na kterém byl proveden síťový rozbor, a dle Fullerova výpočtu byly navrženy receptury různého granulometrického složení. Bylo provedeno porovnání vlastností jílu FIA s úpravou granulometrického složení, tak bez ní. K těmto surovinám byla přidána kyselina fosforečná jako plastifikační přísada, a byl sledován její vliv na výsledné vlastnosti ostřiva.

ETAPA II – Optimalizace receptur

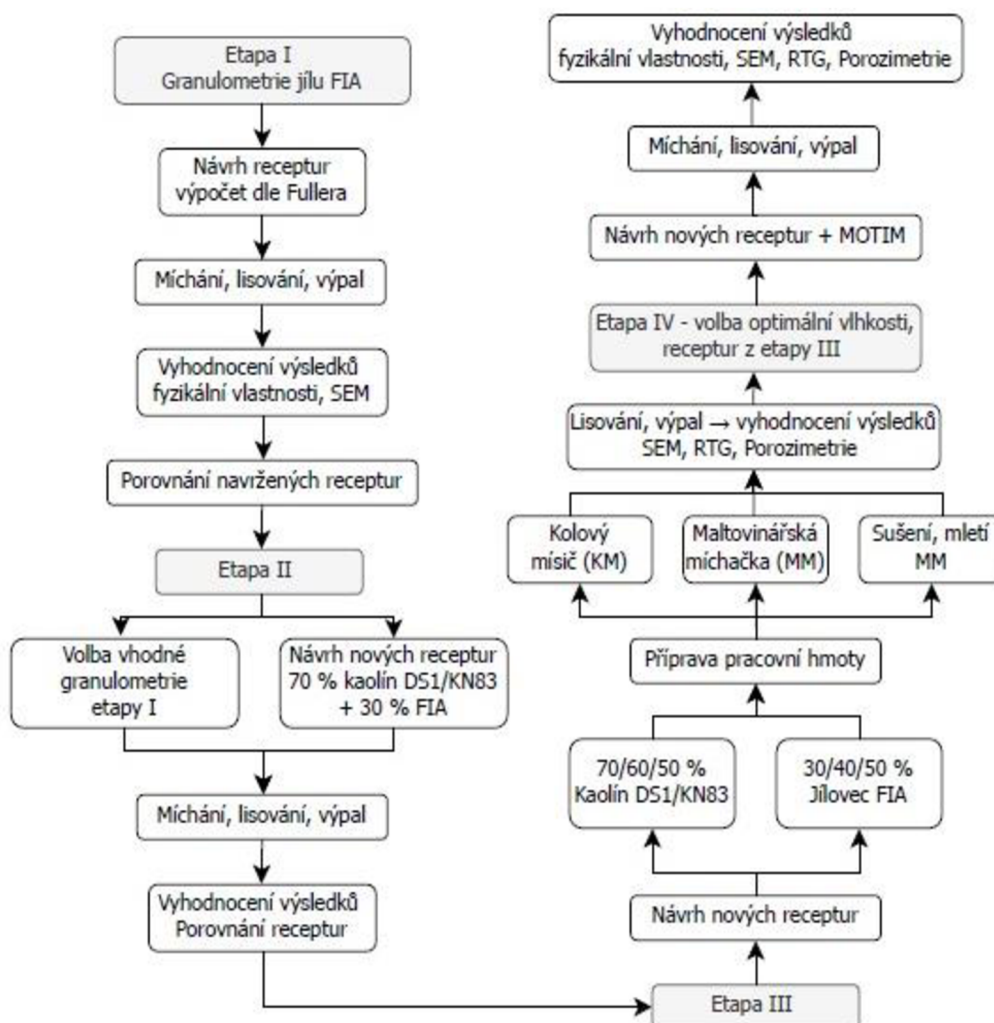
Druhá etapa navazuje na etapu první, z které byla zvolena nejlepší receptura a následně porovnána s novými recepturami. V druhé etapě byly navrženy receptury v poměru 70 % kaolín KN83, DS1 / 30 % jílovec FIA s úpravou granulometrického složení všech surovin, tak i bez úpravy granulometrie vstupní suroviny. Následně byly všechny receptury vzájemně porovnány, a sledoval se vliv granulometrie na hutnost ostřiva, vliv teploty výpalu a složení receptury na výsledné vlastnosti ostřiva.

ETAPA III – Stanovení optimálního způsobu mísení

Ve třetí etapě byly navrženy receptury různého procentuálního zastoupení vstupních surovin. Vstupními surovinami byly zvoleny jíla FIA, kaolín DS1 a kaolín KN83. Pracovní hmota byla homogenizována třemi způsoby mísení. Cílem této etapy bylo ověření vlivu teploty výpalu, vlivu vlhkosti pracovní hmoty a způsobu přípravy pracovní hmoty na fyzikální a mineralogické vlastnosti ostřiva.

ETAPA IV – Ověření výroby vysocehlinitého ostřiva

Čtvrtá etapa se zabývá návrhem vysocehlinitého mullitického ostřiva, kdy jako korekční surovina byl použit mullitový odprach MOTIM. Výpočet a návrh receptur je odvozen z třetí etapy. V rámci experimentu byl ověřován vliv vypalovací teploty na výsledné fyzikální a mineralogické vlastnosti ostřiv. Ostřiva byla podrobena rentgenové difrakční analýze, skenovací elektronové mikroskopii a rtuťové porozimetrii.



Obr. 11: Vývojový diagram metodiky práce

4.1 Metodika prováděných experimentů

4.1.1 ČSN EN 993-1 Stanovení objemové hmotnosti, zdánlivé pórovitosti, zdánlivé hustoty a nasákavosti hydrostatickým vážením

Před samotným započítáním zkoušky je nutné zkušební vzorky vysušit do ustálené hmotnosti při teplotě 110 ± 5 °C. Vysušené vzorky se zvaží s přesností na 0,01 g. Vzorky se následně umístí do exsikátoru, ze kterého se za pomoci vodní vývěry odsaje vzduch. Po vytvoření vakua se za stálého podtlaku do nádoby napustí voda. Výška vodní hladiny musí dosahovat alespoň 50 mm nad nejvýše umístěným vzorkem v nádobě. Po odstranění vakua se provede hydrostatické vážení, pomocí vytárované závěsného zařízení. Poté se vzorky vyjmou z vody a na povrchu se otřou vlhkou tkaninou, a opět se zvaží s přesností na 0,01g. Naměřené hodnoty se využijí pro výpočet vybraných vlastností zkušebních vzorků. [32]

Objemová hmotnost (OH)

$$OH = \frac{m_s}{m_n - m_{nh}} \cdot \rho_v \text{ [kg} \cdot \text{m}^{-3}\text{]}$$

Nasákavost (NV)

$$NV = \frac{m_n - m_s}{m_s} \cdot 100 \text{ [%]}$$

Zdánlivá pórovitost (PZ)

$$PZ = \frac{m_n - m_s}{m_n - m_{nh}} \cdot 100 \text{ [%]}$$

Zdánlivá hustota (ZH)

$$ZH = \frac{m_s}{m_s - m_{nh}} \cdot \rho_v \text{ [kg} \cdot \text{m}^{-3}\text{]}$$

Legenda

m_n – hmotnost nasáklého vzorku [g]

m_{nv} – hmotnost nasáklého vzorku váženého hydrostaticky [g]

m_s – hmotnost suchého vzorku [g]

ρ_v – hustota vody [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]

4.1.2 Stanovení mineralogického složení

Rentgenová difrakční analýza se používá především při studiu struktury materiálů. Tato metoda je založená na interakci rentgenového záření s elektrony atomů spočívající v pružném rozptylu, a to právě proto, že řád vlnové délky rentgenových paprsků je srovnatelný s řádem meziatomové vzdálenosti v krystalu ($\approx 10^{-10}$ m). Díky pravidelnému periodickému uspořádání atomů v krystalické fázi dochází po rozptylu a následné interferenci rentgenového záření ke vzniku difrakčních maxim. Poloha, intenzita a tvar difrakčních maxim závisí na druhu atomů a dokonalosti jejich uspořádání v prostoru. Studium tohoto difrakčního obrazce pak umožňuje zpětně studovat krystalické složení vzorku a jeho mikrostrukturu. Rentgenová difrakční analýza vychází ze vztahu Braggovy rovnice:

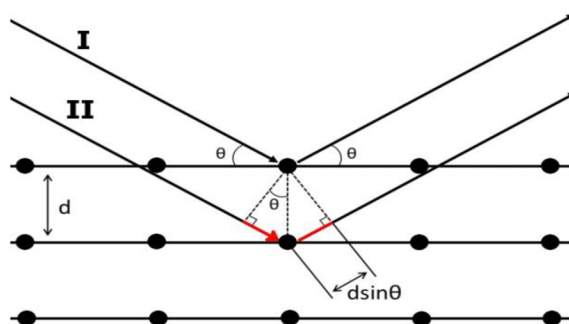
$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

Legenda

λ – vlnová délka [m]

$n \cdot \lambda$ – drahový rozdíl paprsků [m]

θ – uhel dopadu paprsků [°]



Obr. 12: Schéma Braggovy difrakce [33]

Vzorek pro rentgenovou difrakční analýzu je nutno nejprve rozemlít na jemný prášek o velikosti zrna menší než 0,063 mm. Pro analýzu je vhodná hmotnost vzorku přibližně 3 g. Výsledkem analýzy je difrakční záznam, tzv. difraktogram. Difrakční záznam lze vyhodnotit pomocí tabulek, ve kterých se nachází hodnoty mezirovinných vzdáleností v nanometrech pro difrakční úhly 2θ . Difraktogram je složen z tzv. píků, kterým přísluší daný úhel 2θ a intenzita odrazu záření. Pomocí hodnot píků se stanoví mezirovinná vzdálenost, a následně příslušný minerál. V současné době se častěji používá vyhodnocovací software. Rentgenová difrakční analýza je zkouškou kvalitativní, ale známe-li standard minerálu, lze analýzu použít i jako kvantitativní. [33]

V rámci experimentu byl pro kvantitativní metodu použit standart fluorid vápenatý. Standart byl k připravenému vzorku ostřiva přidán v množství 15 % z celkové navážky. K připravenému vzorku byl přidán isopropylalkohol a následně se provedla homogenizace. Vzniklá směs byla vysušena, a poté se z ní připravily vzorky pro rentgenovou difrakční analýzu.

4.1.3 Stanovení distribuce velikosti pórů

Ke stanovení distribuce velikostí pórů lze využít metody založené na různých principech. Jednou z využívaných metod je intruze rtuti do materiálu. Rtuťovou porozimetrií lze stanovovat i makropóry, různé hustoty a porozity vzorků, avšak nelze touto metodou měřit mikropóry. Rtuťová porozimetrie je metoda destruktivní, kdy po měření v pórech zůstává nezanedbatelné množství nebezpečné rtuti a vzorek je během měření vystaven tlaku až 414 MPa, který může nevratně poškodit původní strukturu.

Metoda je založena na jevu kapilární deprese projevující se tím, že při ponoření pevné porézní látky do rtuti, která ji nesmáčí (tj. úhel smáčení je větší než 90°), může rtuť vniknout do jejich pórů pouze účinkem vnějšího tlaku. Čím menší póry jsou zaplňovány, tím větší musí tento tlak být. [34]

Přístroj pracuje ve dvou režimech. V prvním nízkotlakém režimu začíná zaplňovat evakuovaný vzorek a pokračuje přes normální tlak až do 3-4 atmosfér (4 μm velkých pórů). Ve druhém režimu se vzorek přesune do vysokotlaké části, kde se měří mezi atmosférickým tlakem a maximálním tlakem 414 MPa. V současné praxi je metoda limitována shora velikostí pórů asi 1 mm, což je způsobeno vysokou hustotou a tím i hydrostatickým tlakem rtuti. Nejmenší stanovitelné póry jsou velikosti 3 nm, tato metoda tedy umožňuje stanovení celé distribuce makro i mezopórů. Washburnova rovnice pro výpočet průměru pórů při určitém tlaku:

$$r = \frac{-2 \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{p} \quad [\mu m]$$

Legenda

r – průměr pórů při daném tlaku [μm]

σ – povrchové napětí rtuti za laboratorních podmínek 0,476 [N · m⁻¹]

θ – úhel smáčení mezi kapalinou a pevnou látkou [°]

p – tlak [Pa]

4.1.4 Skenovací elektronová mikroskopie

Tato metoda slouží k pozorování strukturních útvarů a jednotlivých fází přítomných ve vzorcích. V neznámých systémech pomáhá definovat strukturu, naopak ve známých systémech lze zase ověřovat změny chemického složení fází, ke kterým dochází účinkem difúze a definovat minoritní složky. Mikrostruktura je studována ve vakuu pomocí elektronového svazku, který vzniká emisí elektronů z katody, jež jsou dále urychlovány k anodě. Svazek je fokusován vhodně upraveným elektrickým, magnetickým nebo elektromagnetickým polem, aby bylo dosaženo požadovaného zvětšení. Elektronový svazek vytváří obraz interakcemi s pozorovaným preparátem. Podle fyzikální tvorby obrazu dělíme elektronovou mikroskopii na dva základní druhy, transmisní elektronovou mikroskopii a skenovací elektronovou mikroskopii.

Elektronová skenovací mikroskopie používá pro osvětlení svazek elektronů. V procesu zobrazování se mění vzájemná poloha svazku elektronů a povrchu vzorku tak, že svazek postupuje bod po bodu a řádek po řádku. Vysokoenergetický elektron, který se setká s atomem, proniká elektronovým obalem, kde může nastat srážka s elektrony, nebo pokračuje dále do hlubších vrstev vázaných mnohem více jádrem, až se může finálně přiblížit k jádru. Lze očekávat, že s větší hloubkou průniku nastane větší ztráta energie, ale je velmi málo pravděpodobné, aby elektron ztratil všechnu svou energii v jedné interakci. Interakcí vzniká vhodný signál tvořící výsledný obraz: sekundární emitované elektrony, zpětně odražené elektrony, spojitě a charakteristické rentgenové záření nebo je proud absorbován vzorkem. [35]

5 SUROVINY POUŽITÉ PRO VÝROBU

Vstupní surovinou byl zvolen podsítný jíl FIA. K jílu byly přidány kaolíny DS1 a KN83. Zvolené jílové a kaolínové suroviny pro výrobu ostřiv se zvýšeným obsahem oxidu hlinitého jsou blíže charakterizovány v kapitole 2.1.1, 2.1.2 a 2.1.3. Jako korekční surovina bohatá na obsah Al_2O_3 byl zvolen mullitový odprach Motim, který je blíže popsán v kapitole 2.2.

6 ETAPA I – Granulometrie jílu FIA

První etapa se zabývá vlivem granulometrického složení na výsledné vlastnosti ostřiva, sledována je zejména porozita. Vstupní surovinou byl zvolen odpadní podsítný jíl FIA. Na surovině byl proveden síťový rozbor, a výpočtem podle Fullera bylo navrženo 5 receptur.

Tab. 11: Zastoupení frakcí navržených receptur pomocí výpočtu dle Fullera

Receptura	Zastoupení frakcí podle Fullera [%]					
	0,5-1	0-1	0-2	1-2	2-4	4-8
1	35,4	-	-	35,3	29,3	-
2	-	-	70,7	-	29,3	-
3	-	50,0	-	20,7	29,3	-
4	-	-	50,0	-	20,7	29,3
5	-	35,4	-	14,6	20,7	29,3

6.1 Příprava zkušebních těles

Na výrobu zkušebních těles byl použit odpadní podsítný jíl FIA. Jíl byl pomlet, následně byl proveden síťový rozbor a roztřídění suroviny podle frakcí. Dle navržených receptur byla surovina navážena a poté homogenizována v maltovinářské míchačce. Během homogenizace bylo přidáno 8 % vody z celkové hmotnosti směsi.

Obr. 13: Zastoupení jednotlivých frakcí jílu FIA



Vzniklá pracovní hmota byla lisována na hydraulickém lisu, kde vzorky byly lisovány za pomoci ocelové formy. Lisovací tlak byl stanoven na 30 MPa. Po odlisování byly vzorky sušeny v laboratorní sušárně. Výpal byl prováděn v superkanthalové peci při teplotách 1250 °C, 1400 °C a 1550 °C s izotermickou výdrží 5 hodin.

Obr. 14: Vzhled vzorků po odlisování



6.2 Vyhodnocení výsledků zkoušek

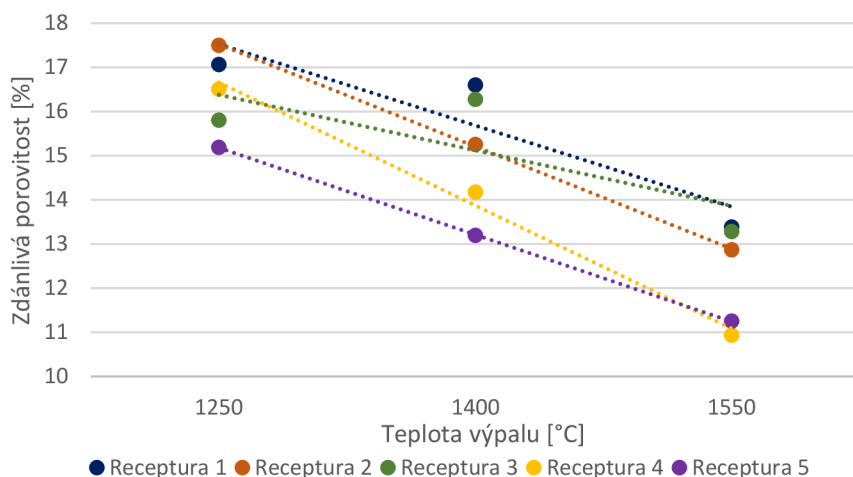
Naměřené hodnoty byly zaznamenány do tabulek, následně byly vyhodnoceny fyzikální vlastnosti a graficky porovnány. Cílem etapy I je ověření vlivu granulometrického složení na výsledné vlastnosti ostřiva. Sledovány jsou především vliv granulometrického složení jílu FIA na zdánlivou pórovitost ostřiva. Dále byl hodnocen vliv přídavku kyseliny fosforečné na výsledné vlastnosti ostřiv.

Tab. 12: Fyzikální parametry ostřiv vypálených na teplotu 1250, 1400 a 1550 °C (průměrné hodnoty)

Receptura	W [%]	OH [kg·m ⁻³]	NV [%]	PZ [%]	ZH [kg·m ⁻³]	DP [%]	ZŽ [%]
Teplota výpalu 1250 °C							
1	7,0	2257	7,6	17,1	2721	-9,83	15,6
2	7,3	2281	7,7	17,5	2764	-9,49	15,5
3	7,6	2271	7,0	15,8	2698	-9,75	15,5
4	7,3	2292	7,2	16,5	2745	-9,85	15,3
5	7,8	2285	6,6	15,2	2694	-9,90	15,5
Teplota výpalu 1400 °C							
1	7,0	2275	7,3	16,6	2728	-9,99	15,4
2	7,4	2276	6,7	15,3	2686	-9,83	15,8
3	7,4	2193	7,4	16,3	2620	-8,96	15,5
4	7,4	2253	6,3	14,2	2626	-9,74	15,6
5	7,6	2286	5,8	13,2	2634	-9,76	15,7
Teplota výpalu 1550 °C							
1	7,1	2251	6,0	13,4	2599	-9,29	15,6
2	7,3	2239	5,8	12,9	2571	-8,95	15,5
3	7,5	2353	5,7	13,3	2713	-9,76	15,5
4	7,4	2233	4,9	10,9	2508	-9,01	15,6
5	8,1	2230	5,0	11,2	2513	-9,35	15,4

Legenda: W - vlhkost; OH – objemová hmotnost; NV – nasákavost; PZ – zdánlivá pórovitost; ZH – zdánlivá hustota, DP – smšnění pálením; ZŽ – ztráta žiháním

Při teplotě výpalu 1250 °C bylo dosaženo nejnižší zdánlivé pórovitosti 15,2 % u ostřiva receptury 5. Při zvýšení teploty výpalu na 1400 °C byla nejnižší zdánlivá pórovitost 13,2 % naměřena opět u ostřiva receptury 5. Teplota výpalu 1550 °C má nejvýraznější vliv na snížení zdánlivé pórovitosti. Nejnižší zdánlivé pórovitosti 10,9 % dosahuje při teplotě výpalu 1550 °C ostřivo receptury 4 s objemovou hmotností 2233 kg·m⁻³, ostřivo receptury 5 dosahuje hodnot zdánlivé pórovitosti 11,2 % a objemové hmotnosti 2230 kg·m⁻³.



Obr. 15: Závislost zdánlivé pórovitosti na teplotě výpalu

Z naměřených hodnot se jeví jako nejvhodnější receptura 5, jejíž granulometrické složení mělo nejvýznamnější vliv na porozitu ostřiva. Receptura 5 byla následně porovnána s jílem FIA bez úpravy granulometrického složení. Cílem bylo sledování vlivu granulometrie na výsledné vlastnosti ostřiva. Dále byla přidána kyselina fosforečná jako plastifikační přísada, a byl hodnocen její vliv na výsledné vlastnosti ostřiva.

Tab. 13: Fyzikální parametry ostřiv vypálených na teplotu 1250 (průměrné hodnoty):

Receptura	W [%]	OH [kg/m ³]	NV [%]	PZ [%]	ZH [kg/m ³]	DP [%]	ZŽ [%]
Teplota výpalu 1250 °C							
R5	4,8	2238	9,2	20,7	2823	-9,24	15,6
R5 + H ₃ PO ₄	5,4	2284	7,9	18,1	2789	-8,50	15,5
FIA	4,8	2248	8,9	20,0	2810	-9,13	15,7
FIA + H ₃ PO ₄	5,3	2303	7,4	17,0	2775	-8,45	15,4

Legenda: W - vlhkost; OH – objemová hmotnost; NV – nasákavost; PZ – zdánlivá pórovitost; ZH – zdánlivá hustota, DP – smštní pálení; ZŽ – ztráta žiháním

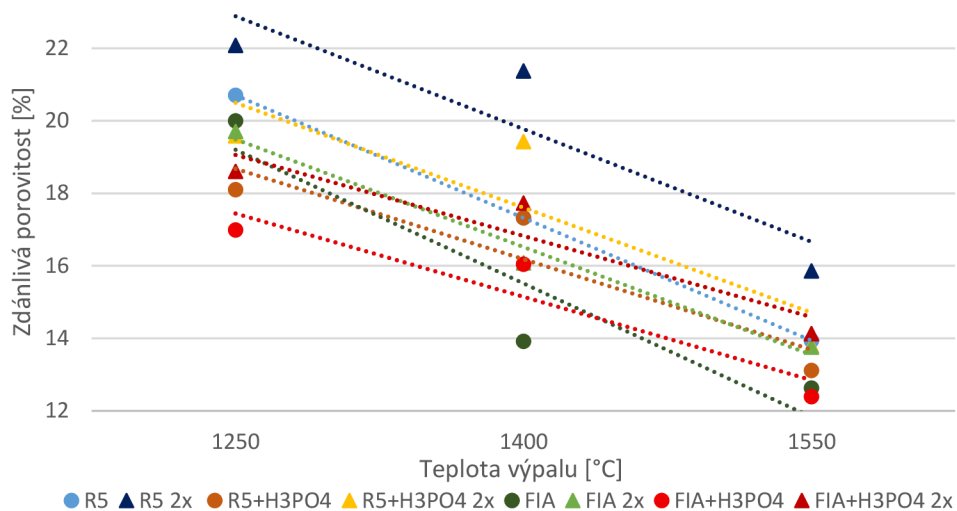
Tab. 14: Fyzikální parametry ostřív vypálených na teplotu 1400 a 1550 °C (průměrné hodnoty)

Receptura	W [%]	OH [kg/m ³]	NV [%]	PZ [%]	ZH [kg/m ³]	DP [%]	ZŽ [%]
Teplota výpalu 1400 °C							
R5	4,5	2275	7,6	17,3	2752	-9,85	15,6
R5 + H ₃ PO ₄	5,4	2205	7,9	17,3	2667	-8,54	15,5
FIA	4,7	2318	6,0	13,9	2693	-9,57	15,6
FIA + H ₃ PO ₄	5,3	2235	7,2	16,0	2662	-7,48	15,4
Teplota výpalu 1500 °C							
R5	4,4	2241	6,2	13,9	2604	-9,42	15,8
R5 + H ₃ PO ₄	6,4	2270	5,8	13,1	2612	-7,86	15,6
FIA	4,8	2305	5,4	12,6	2655	-9,10	15,7
FIA + H ₃ PO ₄	5,4	2256	5,5	12,4	2575	-7,27	15,4

Legenda: W - vlhkost; OH – objemová hmotnost; NV – nasákavost; PZ – zdánlivá pórovitost; ZH – zdánlivá hustota, DP – smšnění pálením; ZŽ – ztráta žíháním

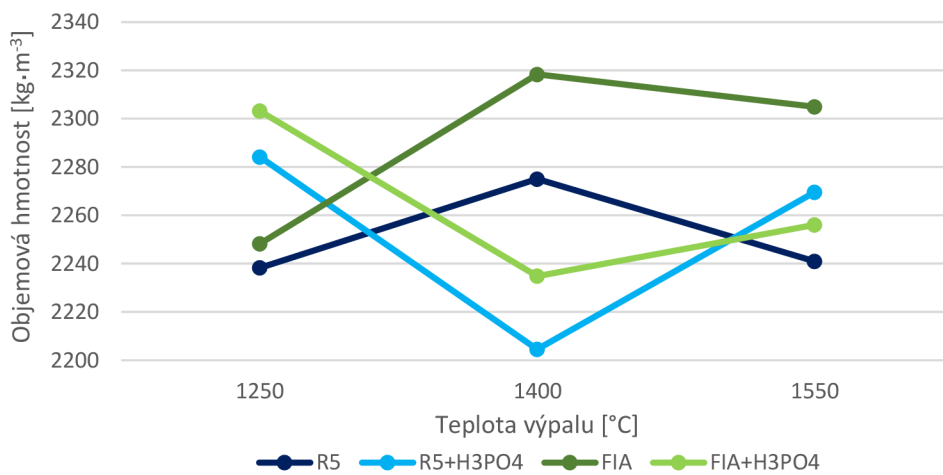
V první řadě lze pozorovat vliv vlhkosti pracovní hmoty na výsledné vlastnosti ostřiva. Tento vliv lze pozorovat u receptury 5, kdy při teplotě 1400 °C a vlhkosti směsi 7,6 % bylo dosaženo zdánlivé pórovitosti 13,2 % s objemovou hmotností 2286 kg·m⁻³ (tab. 12). Stejná receptura při stejné teplotě výpalu, avšak s vlhkostí směsi 4,5 % dosahovala zdánlivé pórovitosti 17,3 %, a objemové hmotnosti 2218 kg·m⁻³. Z výsledků je patrné, že vlhkost pracovní hmoty má výrazný vliv na výsledné vlastnosti ostřiva. Snížením vlhkosti směsi o 3,1 % došlo ke zvýšení zdánlivé pórovitosti o 4,13 %.

V rámci první etapy experimentu byl dále ověřován vliv navážky na výsledné vlastnosti ostřiva. Pro výrobu vzorků byla zvolena standardní navážka 40 g a dvojnásobná navážka 80 g. Velikost navážky měla vliv zejména na recepturu 5 a recepturu 5 + H₃PO₄. Vliv dvojnásobné navážky se projevil zejména na zvýšení zdánlivé pórovitosti a objemové hmotnosti u teplot 1250 °C a 1400 °C. Při teplotě 1250 °C došlo ke zvýšení zdánlivé pórovitosti o přibližně 1,3 %, u teploty 1400 °C byl nárůst výraznější, a to v průměru o 3 %. U teploty 1550 °C došlo ke zvýšení zdánlivé pórovitosti o cca 1 %. Vliv dvojnásobné navážky na jílovec FIA a jílovec FIA + H₃PO₄ byl přibližně u všech teplot výpalu stejný. Nárůst zdánlivé pórovitosti se pohyboval v rozmezí 1 – 1,5 %. Objemová hmotnost byla snížena o 50 – 150 kg·m⁻³. Ve výsledku se vliv dvojnásobné navážky projevoval při teplotě výpalu 1400 °C. Vliv měla dvojnásobná navážka i na zpracovatelnost při lisování, kdy lisování vzorků v laboratorních podmínkách bylo obtížnější, a vzorky se jeví křehčí.



Obr. 16: Závlnost zdánlivé pórovitosti na teplotě výpalu

Z naměřených hodnot vyplývá, že granulometrické složení jílovce FIA nemá žádný vliv na snížení zdánlivé pórovitosti ostřiva. Je však vidět, že s přítomností hrubé frakce jsou pórovitosti nižší. Z grafického vyhodnocení je patrné, že s narůstající teplotou výpalu klesá zdánlivá pórovitost. Při teplotě 1550 °C dosahuje receptura 5 průměrné zdánlivé pórovitosti 13,9 %, jílovec FIA dosahuje průměrné zdánlivé pórovitosti 12,6 %. Přídavek kyseliny fosforečné má vliv na snížení zdánlivé pórovitosti, avšak pouze v malé míře.

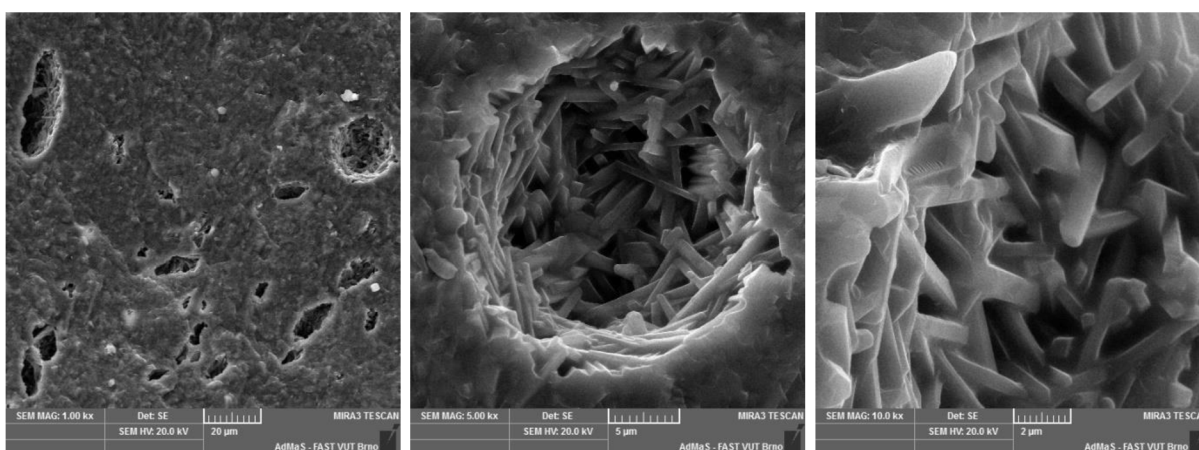


Obr. 17: Závlnost objemové hmotnosti na teplotě výpalu

Z grafického vyhodnocení je patrné, že objemová hmotnost narůstá se zvyšující se teplotou výpalu. Tato skutečnost platí pouze po teplotu výpalu 1400 °C, při zvýšení na teplotu výpalu 1550 °C již dochází k poklesu objemové hmotnosti. Kyselina fosforečná snižuje objemovou hmotnost s narůstající teplotou výpalu, až po teplotu 1400 °C. Od teploty 1400°C dochází s nárudem vypalovací teploty k nárustu

objemové hmotnosti. Objemová hmotnost při teplotě výpalu 1550 °C receptury 5 činí 2241 kg·m⁻³, a u jílovce FIA 2305 kg·m⁻³. Granulometrické složení receptury 5 zvýšilo zdánlivou pórovitost v průměru o 1,3 % a snížilo objemovou hmotnost o 64 kg·m⁻³. Dále bylo stanoveno, že teplota výpalu 1550 °C je pro jílovec FIA nevhodná, jelikož dochází k tvorbě uzavřených pórů. Tato skutečnost bude ověřována v další fázi experimentu.

Vnitřní struktura jílovce FIA



1550 °C; zvětšení 1 000x

1550 °C; zvětšení 5 000x

1550 °C; zvětšení 10 000x

Obr. 18: SEM analýza ostřiva z jílovce FIA s úpravou granulometrického složení

Při zvětšení 1 000x můžeme pozorovat hladký povrch ostřiva. Povrch je celistvý s větším obsahem strukturálních pórů, a malým obsahem technologických pórů. Při zvětšení 5 000x můžeme v póru pozorovat všesměrně orientované krystaly mullitu. Pór je kulovitý o průměru 20 μm. Při zvětšení 10 000x lze vidět krystaly mullitu o délce 4 μm a šířce 0,6 μm.

Závěr etapy I

Z dosažených výsledků vyplývá, že granulometrické složení jílu FIA nemá vliv na snížení zdánlivé pórovitosti, jelikož granulometrie je u jílu obtížně stanovitelná. Z grafického vyhodnocení je patrné, že s narůstající teplotou výpalu klesá zdánlivá pórovitost. Přídavek kyseliny fosforečné má nepatrný vliv na snížení zdánlivé pórovitosti. Se zvyšující se teplotou výpalu dochází k růstu objemové hmotnosti. Tato skutečnost platí pouze po teplotu výpalu 1400 °C, při zvýšení na teplotu výpalu 1550 °C již dochází k poklesu objemové hmotnosti, což je zapříčiněno tvorbou uzavřených (tzv. technologických) pórů. S narůstající vlhkostí pracovní hmoty dochází ke snížení zdánlivé pórovitosti.

7 ETAPA II – Optimalizace receptur

Druhá etapa navazuje na etapu první. V první etapě bylo zvoleno nejoptimálnější granulometrické složení receptury 5, které bude následně dále posuzováno. V druhé etapě byly navrženy receptury v poměru 70 % kaolín KN83, DS1 a 30 % jílovec FIA. Nově navržené receptury byly připraveny s využitím granulometrie receptury 5, a pro porovnání i bez úpravy granulometrického složení. Následně byly všechny receptury vzájemně porovnány, a sledoval se vliv granulometrie na hutnost ostřiva, vliv teploty výpalu a složení receptury na výsledné vlastnosti ostřiva. V následujícím vyhodnocení je granulometrické složení jílovce FIA receptury 5 značeno R5. V druhé etapě byla maximální teplota výpalu snížena na 1500 °C z důvodu tvorby uzavřené pórovitosti.

7.1 Vyhodnocení výsledků zkoušek

Naměřené hodnoty byly zaznamenány do tabulek a graficky vyhodnoceny. Hodnocen je především vliv granulometrického složení, složení receptur a teploty výpalu na výsledné vlastnosti ostřiv.

Tab. 15: Fyzikální parametry ostřiv vypálených na teplotu 1250 °C (průměrné hodnoty)

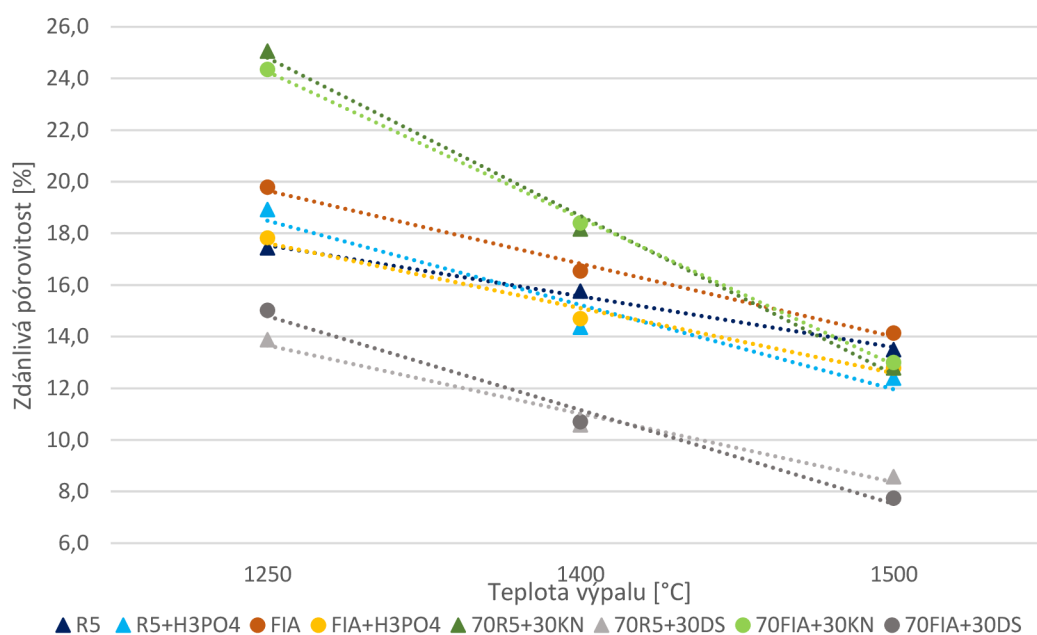
Receptura	W [%]	OH [kg/m ⁻³]	NV [%]	PZ [%]	ZH [kg/m ⁻³]	DP [%]	ZŽ [%]
Teplota výpalu 1250 °C							
R5	8,6	2261	7,7	17,4	2739	-9,56	14,7
R5 + H ₃ PO ₄	8,5	2269	8,3	18,9	2799	-8,92	15,0
FIA	7,5	2204	9,0	19,8	2748	-7,92	14,9
FIA + H ₃ PO ₄	8,5	2246	7,9	17,8	2734	-7,65	14,9
70 R5 + 30 KN83	7,8	2109	11,9	25,1	2814	-9,92	14,8
70 R5 + 30 DS1	7,7	2345	5,9	13,9	2723	-10,34	13,7
70 FIA + 30 KN83	7,2	2088	11,7	24,4	2760	-8,88	14,5
70 FIA + 30 DS1	7,4	2264	6,6	15,0	2665	-9,48	13,4

Legenda: W - vlhkost; OH – objemová hmotnost; NV – nasákavost; PZ – zdánlivá pórovitost; ZH – zdánlivá hustota, DP – smštnění pálením; ZŽ – ztráta žiháním

Tab. 16: Fyzikální parametry ostřív vypálených na teplotu 1400 a 1550 °C (průměrné hodnoty)

Receptura	W [%]	OH [kg/m ⁻³]	NV [%]	PZ [%]	ZH [kg/m ⁻³]	DP [%]	ZŽ [%]
Teplota výpalu 1400 °C							
R5	8,3	2267	7,0	15,8	2691	-10,28	15,1
R5 + H ₃ PO ₄	8,9	2272	6,3	14,4	2653	-9,32	15,0
FIA	7,5	2214	7,5	16,5	2653	-8,98	14,8
FIA + H ₃ PO ₄	8,6	2218	6,6	14,7	2601	-8,27	15,0
70 R5 + 30 KN83	7,6	2200	8,3	18,2	2689	-11,65	14,9
70 R5 + 30 DS1	7,9	2343	4,5	10,6	2620	-11,05	13,8
70 FIA + 30 KN83	7,6	2183	8,5	18,4	2676	-11,21	14,6
70 FIA + 30 DS1	7,5	2304	4,7	10,7	2581	-10,40	13,6
Teplota výpalu 1500 °C							
R5	8,0	2263	6,0	13,5	2616	-9,74	15,0
R5 + H ₃ PO ₄	8,8	2195	5,6	12,4	2506	-7,95	14,9
FIA	7,5	2215	6,4	14,1	2580	-8,78	15,0
FIA + H ₃ PO ₄	8,6	2173	5,9	12,8	2491	-7,54	15,0
70 R5 + 30 KN83	8,0	2305	5,9	12,8	2491	-7,54	15,0
70 R5 + 30 DS1	8,0	2320	3,7	8,6	2538	-11,14	13,8
70 FIA + 30 KN83	7,6	2252	5,8	13,0	2589	-11,14	14,5
70 FIA + 30 DS1	7,6	2265	3,4	7,7	2455	-9,65	13,7

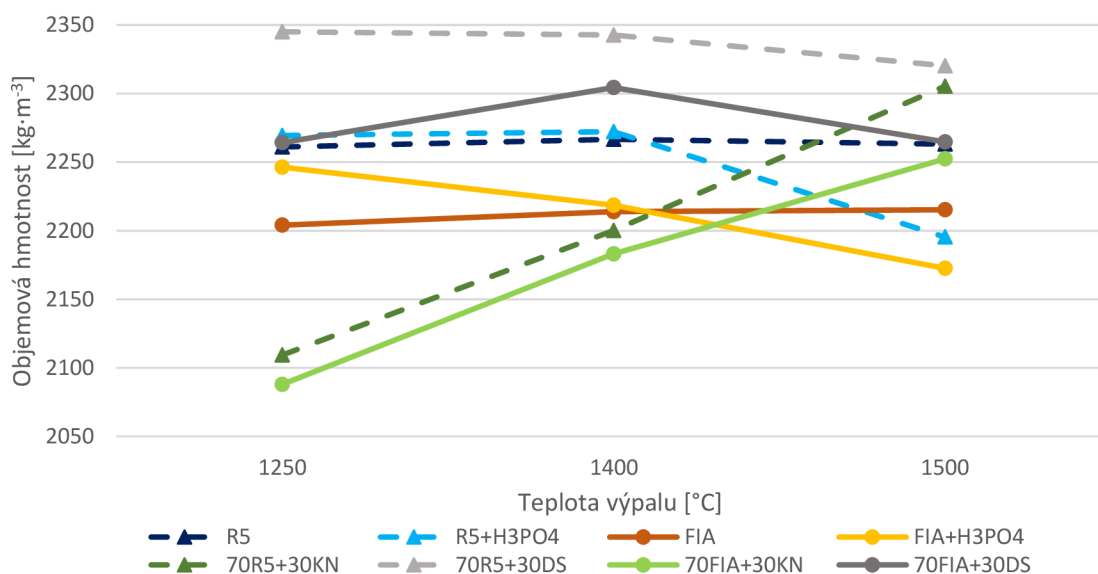
Legenda: W - vlhkost; OH – objemová hmotnost; NV – nasákavost; PZ – zdánlivá pórovitost; ZH – zdánlivá hustota, DP – smštnění pálením; ZŽ – ztráta žiháním



Obr. 19: Zavislost zdánlivé pórovitosti na teplotě výpalu

Nejnižší zdánlivé pórovitosti 7,7 % dosahuje receptura 70FIA + 30DS1 při teplotě 1500 °C. Receptura 70R5 + 30DS1 dosahuje při teplotě 1500 °C zdánlivé pórovitosti 8,6 %. Avšak při teplotách výpalu 1250 a 1400 °C dosahuje nižší zdánlivé pórovitosti receptura 70R5 + 30DS1. Z grafického vyhodnocení je evidentní, že s narůstající teplotou výpalu dochází k poklesu zdánlivé pórovitosti.

Nejvyšší objemová hmotnost dosahovala při teplotě 1500 °C u receptury 70R5 +30DS1 hodnoty 2320 kg·m⁻³, a u receptury 70R5 + 30KN83 2305 kg·m⁻³. Objemová hmotnost se zvyšuje s narůstající teplotou pouze u ostřiva s obsahem kaolínu KN 83.



Obr. 20: Závislost objemové hmotnosti na teplotě výpalu

Z grafického vyhodnocení je patrné, že granulometrické složení jílu FIA mělo mírný vliv na výsledné vlastnosti ostřiva. Vliv granulometrie na výsledné vlastnosti ostřiva je však proměnlivý, jelikož je obtížné stanovit granulometrii jílu. Složení receptury má vliv na výsledné fyzikální parametry ostřiva, zejména přidavek kaolínu KN83 i DS1 má pozitivní vliv na snížení zdánlivé pórovitosti, a zvýšení objemové hmotnosti.

Závěr etapy II

V druhé etapě bylo zjištěno, že granulometrické složení má mírný vliv na snížení zdánlivé pórovitosti, avšak tento vliv se jeví být proměnlivý. Teplota výpalu má vliv na snížení zdánlivé pórovitosti. Nejnižší zdánlivé pórovitosti 7,7 % dosahuje receptura 70FIA +30DS1 při teplotě 1500 °C. Receptura 70R5 + 30DS1 dosahuje při teplotě 1500 °C zdánlivé pórovitosti 8,6 %. Pomocí kaolínu DS1 přidaného k jílovci FIA se

podářilo snížit zdánlivou pórovitost o 6,4 %. Obdobně působil s jílem FIA i kaolín KN83. Přídavek kaolínu KN83 k jílovcí FIA snížil zdánlivou pórovitost o 1,1 %. Působení kaolínu ve směsi mělo vliv na zvýšení objemové hmotnosti.

Přídavek kaolínu k jílu FIA má pozitivní vliv na výsledné vlastnosti ostřiv, zejména pak kaolín DS1.

8 ETAPA III – Stanovení optimálního způsobu mísení

Ve třetí etapě byl ověřován vliv procentuálního zastoupení surovin v jednotlivých recepturách, teploty výpalu, vlivu vlhkosti pracovní hmoty a způsobu mísení pracovní hmoty na fyzikální a mineralogické vlastnosti ostřiva. Vstupními surovinami byli zvoleny jílovec FIA a kaolíny KN83, DS1, jejichž pozitivní působení se osvědčilo již v druhé etapě. V třetí etapě byly zkoušeny tři odlišné technologické postupy přípravy pracovní hmoty.

8.1 Příprava zkušebních těles

Vstupními surovinami byly jílovec FIA, a kaolíny KN83 a DS1. Příprava zkušebních těles byla provedena třemi různými způsoby přípravy pracovní hmoty. Pracovní hmota byla lisována pomocí hydraulického lisu při tlaku 15 MPa. Lisovací tlak byl snížen z důvodu vysoké vlhkosti pracovní hmoty. Po odlisování byly vzorky sušeny v laboratorní sušárně. Výpal byl prováděn v superkanthalové peci při teplotách 1250 °C, 1400 °C a 1550 °C s izotermickou výdrží 5 hodin. Vybrané vzorky byly vypáleny v tunelové peci při běžném provozu.

První technologický postup přípravy spočíval v navážení vstupních surovin dle návrhu receptury, a následné homogenizaci v kolovém mísiči. Během homogenizace bylo přidáno ke směsi stanovené množství vody.

Druhý technologický postup přípravy byl obdobný jako první postup, lišil se pouze v homogenizaci směsi za pomoci maltovinářské míchačky.

Ve třetím postupu přípravy byly vstupní suroviny vysušeny do konstantní hmotnosti. Následně byly suroviny pomlety a pracovní hmota byla homogenizována pomocí maltovinářské míchačky.



Obr. 21: Vzhled vzorků vypálených při teplotě 1550 °C

Na obrázku 21 můžeme pozorovat poškození vzorků způsobené vyšším obsahem železa v odpadním jílu FIA. Největší poškození vzorků bylo evidováno při teplotě výpalu 1550 °C.

8.2 Vyhodnocení výsledků zkoušek

Naměřené hodnoty byly zaznamenány do tabulek a graficky vyhodnoceny. Sledován je především vliv procentuálního zastoupení surovin v jednotlivých recepturách, teploty výpalu, vlhkosti pracovní hmoty a způsobu přípravy pracovní hmoty na fyzikální a mineralogické vlastnosti ostřiva.

1. Technologický způsob přípravy - kolový mísič

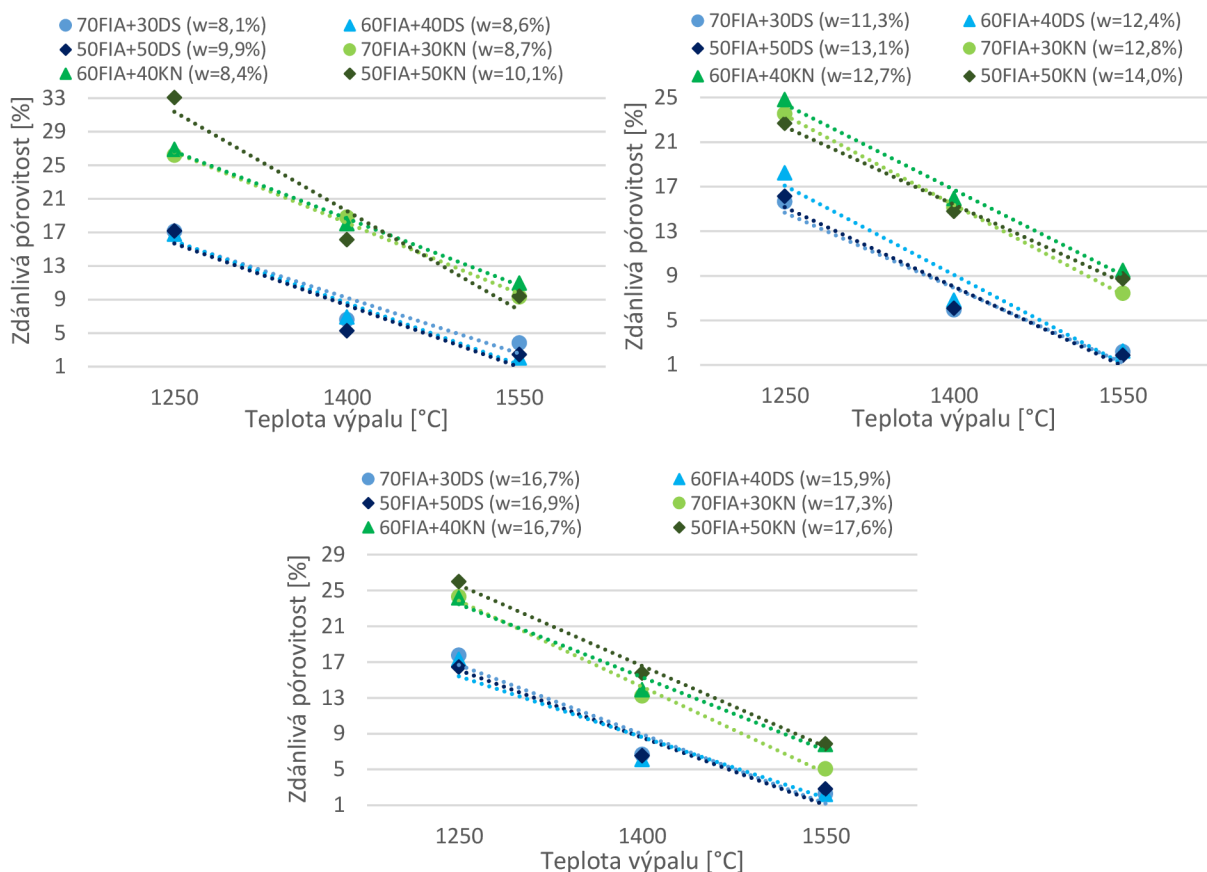
Tab. 17: Fyzikální parametry ostřív vypálených na teplotu 1250 a 1400 °C (průměrné hodnoty)

Receptura	W [%]	OH [kg/m ⁻³]	NV [%]	PZ [%]	ZH [kg/m ⁻³]	DP [%]	ZŽ [%]
Teplota výpalu 1250 °C							
70FIA+30DS1	8,8	2240	7,7	17,2	2704	-9,09	16,0
	11,8	2294	6,8	15,7	2720	-9,25	13,6
	16,9	2216	8,0	17,8	2696	-9,65	13,7
60FIA+40DS1	9,1	2242	7,5	16,8	2694	-8,72	13,4
	12,6	2215	8,2	18,2	2709	-8,99	13,4
	13,4	2220	7,8	17,3	2685	-9,85	13,3
50FIA+50DS1	11,2	2231	7,7	17,2	2694	-8,24	13,3
	13,3	2288	7,0	16,1	2728	-9,06	13,2
	17,1	2250	7,3	16,4	2692	-9,34	13,4
70FIA+30KN83	8,8	2021	13,0	26,2	2740	-8,55	19,3
	12,8	2110	11,2	23,5	2759	-7,19	14,2
	17,5	2094	11,6	24,3	2768	-9,77	14,6
60FIA+40KN83	8,0	2000	13,5	26,9	2737	-8,26	15,6
	13,0	2071	12,0	24,8	2754	-9,89	15,1
	16,7	2094	11,5	24,2	2761	-9,93	14,4
50FIA+50KN83	9,9	1902	17,4	33,1	2843	-8,80	15,2
	13,6	2090	10,9	22,7	2704	-9,24	22,5
	17,7	2042	12,7	26,0	2759	-10,25	14,3
Teplota výpalu 1400 °C							
70FIA+30DS1	7,8	2396	2,8	6,6	2566	-9,87	13,7
	11,2	2387	2,5	5,9	2538	-11,70	13,7
	16,6	2357	2,8	6,7	2526	-10,14	13,7
60FIA+40DS1	8,7	2363	2,9	6,9	2539	-10,55	13,4
	12,2	2361	2,9	6,8	2533	-10,21	14,1
	18,1	2366	2,6	6,1	2520	-11,33	13,4
50FIA+50DS1	9,7	2382	2,2	5,3	2515	-9,90	13,6
	13,5	2376	2,6	6,1	2530	-10,64	13,4
	16,8	2379	2,7	6,5	2546	-11,93	13,5
70FIA+30KN83	8,5	2197	8,6	18,8	2707	-9,69	15,7
	13,1	2281	6,6	15,1	2688	-10,51	14,5
	17,3	2260	5,9	13,2	2604	-11,13	14,8
60FIA+40KN83	8,5	2182	8,3	18,1	2664	-11,23	15,0
	12,5	2225	7,2	15,9	2648	-11,44	14,5
	16,4	2256	6,2	13,9	2620	-11,84	14,5
50FIA+50KN83	10,4	2210	7,3	16,2	2637	-11,93	15,7
	13,9	2249	6,6	14,8	2639	-10,85	15,4
	17,6	2219	7,1	15,8	2635	-12,38	14,7

Tab. 18: Fyzikální parametry ostřiv vypálených na teplotu TP 1400 a 1550 °C (průměrné hodnoty)

Receptura	W [%]	OH [kg/m ⁻³]	NV [%]	PZ [%]	ZH [kg/m ⁻³]	DP [%]	ZŽ [%]
Teplota výpalu 1400 °C - tunelová pec							
70FIA+30DS1	8,2	2349	4,8	11,3	2648	-9,19	13,8
	10,9	2394	4,1	9,9	2656	-9,89	13,9
	16,8	2298	5,33	12,24	2618	-10,64	13,9
60FIA+40DS1	9,5	2339	4,7	10,9	2626	-9,80	13,2
	12,7	2332	4,8	11,1	2623	-9,37	14,9
	18,0	2311	4,6	10,6	2585	-11,72	14,1
50FIA+50DS1	9,7	2330	5,0	11,7	2638	-10,00	13,4
	13,3	2343	4,5	10,5	2619	-10,60	13,3
	17,6	2348	3,8	9,0	2581	-11,33	13,4
70FIA+30KN83	9,0	2188	8,8	19,3	2712	-12,60	15,2
	12,5	2209	8,6	18,9	2724	-9,48	15,9
	17,2	2198	8,8	19,3	2723	-10,42	14,5
60FIA+40KN83	8,5	2119	10,2	21,6	2702	-9,88	15,2
	13,1	2162	9,3	20,1	2706	-10,03	14,9
	17,1	2162	9,4	20,4	2717	-11,08	14,5
50FIA+50KN83	10,4	2083	11,2	23,3	2716	-10,36	14,6
	13,9	2159	9,6	20,6	2720	-10,79	14,5
	17,5	2153	9,7	20,9	2723	-11,24	16,1
Teplota výpalu 1550 °C							
70FIA+30DS1	7,8	2357	1,6	3,8	2451	-9,15	13,9
	10,9	2351	0,9	2,2	2403	-10,14	12,5
	16,7	2337	1,0	2,3	2392	-10,29	11,2
60FIA+40DS1	8,1	2382	0,9	2,1	2432	-9,93	17,5
	12,4	2367	0,9	2,2	2421	-10,26	15,2
	16,1	2325	1,0	2,2	2378	-11,25	13,6
50FIA+50DS1	8,9	2347	1,0	2,5	2406	-9,54	13,9
	12,6	2372	0,8	1,9	2417	-10,69	14,3
	16,8	2333	1,2	2,8	2402	-11,06	13,9
70FIA+30KN83	8,8	2342	4,0	9,3	2583	-10,27	14,6
	12,7	2373	3,1	7,4	2564	-11,62	15,3
	17,0	2405	2,1	5,1	2535	-12,78	14,8
60FIA+40KN83	8,8	2279	4,8	11,0	2560	-11,82	15,3
	12,8	2328	4,1	9,5	2571	-11,51	14,5
	17,1	2363	3,3	7,8	2563	-13,46	14,9
50FIA+50KN83	9,9	2324	4,1	9,4	2566	-12,84	14,7
	14,5	2368	3,7	8,7	2595	-14,18	14,4
	17,4	2384	3,3	7,9	2588	-14,28	14,5

Legenda: W - vlhkost; OH – objemová hmotnost; NV – nasákavost; PZ – zdánlivá pórovitost; ZH – zdánlivá hustota, DP – smššení pálením; ZŽ – ztráta žiháním

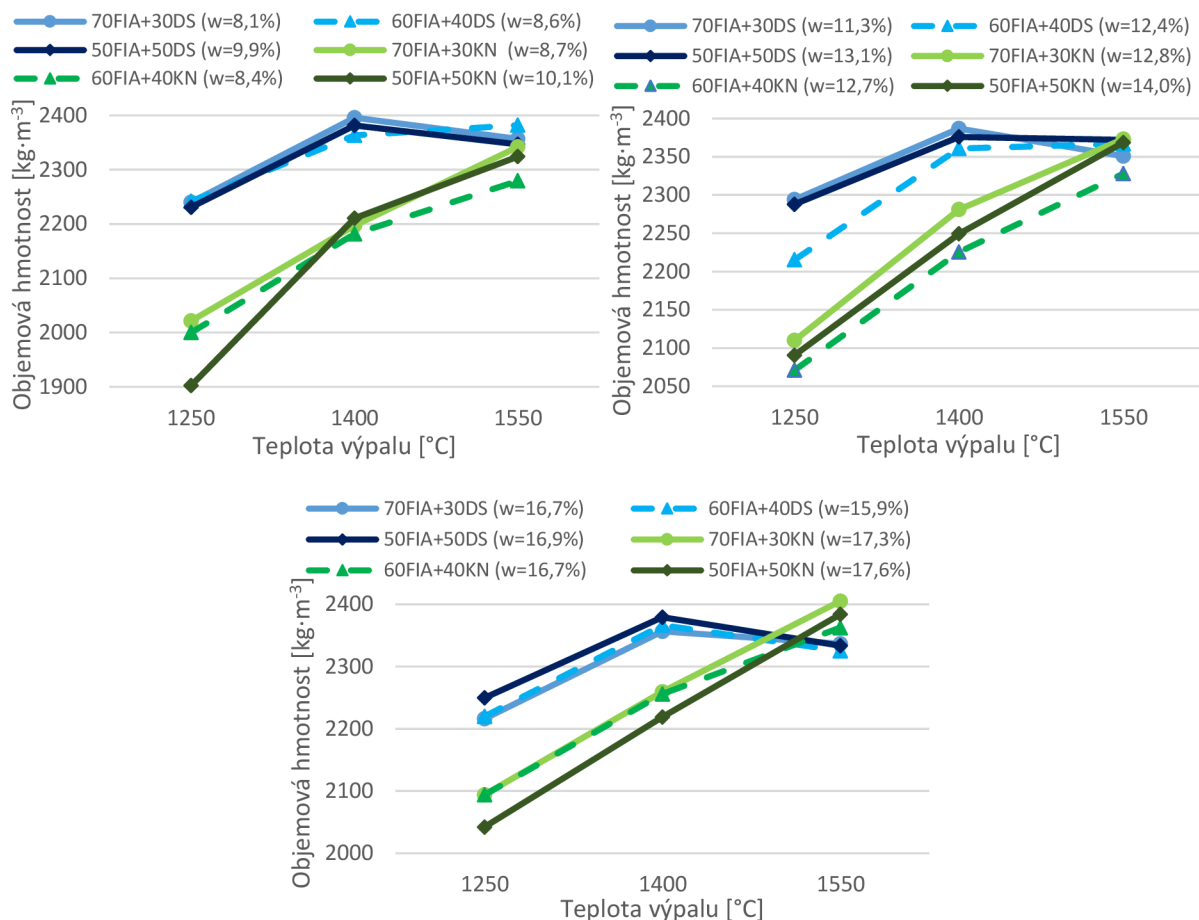


Obr. 22: Závislost zdánlivé pórovitosti na teplotě výpalu

V první fázi byla pracovní hmota homogenizována pomocí kolového mísiče. Všechny receptury s obsahem kaolínu DS1 dosahovaly při teplotě 1550 °C zdánlivé pórovitosti pod 4 %, bez ohledu na procentuální zastoupení. Nejnižší zdánlivé pórovitosti dosahovala receptura 50 % DS1, kdy při teplotě 1550 °C byla naměřena zdánlivá pórovitost 1,9 %. Zdánlivé pórovitosti 2,1 % dosahovala receptura 40 % DS1. U receptury 30 % DS1 bylo dosaženo nejnižší zdánlivé pórovitosti při teplotě 1550 °C s vlhkostí směsi 10,9 %. Stejného trendu bylo dosaženo i u receptury 50 % DS1 s vlhkostí pracovní hmoty 12,6 %. U receptury 40 % DS1 bylo dosaženo nejnižší zdánlivé pórovitosti při vlhkosti směsi 8,1 %, avšak obdobných výsledků bylo dosaženo i při vlhkosti 12,4 a 16,1 %. Teplota výpalu měla zásadní vliv na výslednou zdánlivou pórovitost. S narůstající teplotou výpalu docházelo k poklesu zdánlivé pórovitosti. Jako nejvhodnější teplota se jeví 1550 °C. Nutné je vzít v úvahu, že již při teplotě 1400 °C vzorky dosahovaly zdánlivé pórovitosti 5–6 %.

Dále byly připraveny receptury s obsahem kaolínu KN83. V porovnání se vzorky s obsahem kaolínu DS1, dosahovaly vzorky s kaolínem KN83 vyšší zdánlivé

pórovitosti při všech teplotách výpalu, a při všech vlhkostech pracovní hmoty. Nejnižší hodnoty zdánlivé pórovitosti bylo dosaženo u receptury 30 % KN83. Při teplotě výpalu 1550 °C bylo dosaženo zdánlivé pórovitosti 5,1 % při vlhkosti 17,0 %. U receptur s obsahem kaolínu KN83 byla důležitá i vlhkost lisovací směsi, kdy nejlepších hodnot bylo u všech receptur dosaženo při vlhkosti pracovní hmoty cca 17 %.



Obr. 23: Závislost objemové hmotnosti na teplotě výpalu

U receptur s obsahem kaolínu DS1 dosahovaly všechny vzorky maximální objemové hmotnosti již při teplotě výpalu 1400 °C. Při teplotě 1550 °C docházelo k poklesu objemové hmotnosti. U receptur s obsahem kaolínu KN83 docházelo k nárůstu objemové hmotnosti s narůstající teplotou.

2. Technologický způsob přípravy – maltovinářská míchačka

Tab. 19: Fyzikální parametry ostřiv vypálených na teplotu 1250 °C (průměrné hodnoty)

Receptura	W [%]	OH [kg/m ⁻³]	NV [%]	PZ [%]	ZH [kg/m ⁻³]	DP [%]	ZŽ [%]
Teplota výpalu 1250 °C							
70FIA+30DS1	8,2	2232	7,8	17,3	2700	-8,60	13,1
	9,6	2208	8,9	19,7	2751	-7,49	14,1
	10,9	2249	7,5	17,0	2708	-8,77	13,3
	13,7	2216	8,3	18,3	2712	-9,23	13,5
	19,4	2145	9,3	20,0	2682	-9,86	13,4
60FIA+40DS1	7,1	2221	7,3	16,2	2650	-8,76	13,0
	9,5	2215	7,0	15,4	2620	-9,54	13,0
	10,5	2276	6,0	13,6	2636	-8,49	12,8
	13,9	2216	7,3	16,1	2642	-9,56	13,7
	18,4	2147	9,0	19,4	2664	-9,21	13,1
50FIA+50DS1	5,9	2263	5,8	13,1	2604	-9,34	12,1
	8,8	2263	5,7	12,9	2598	-9,53	12,5
	12,2	2274	6,0	13,7	2636	-9,90	12,5
	13,7	2261	6,0	13,6	2618	-9,99	14,7
	18,9	2159	8,2	17,8	2626	-10,46	12,8
70FIA+30KN83	7,2	1997	12,6	25,1	2668	-7,79	14,6
	9,2	2037	11,7	23,8	2675	-7,97	14,6
	10,8	2019	12,5	25,3	2701	-8,08	14,4
	14,3	2019	12,6	25,3	2705	-8,26	14,5
	18,8	1977	13,7	27,1	2710	-8,25	14,4
60FIA+40KN83	6,6	1971	13,8	27,2	2709	-8,66	15,0
	9,0	2032	12,4	25,2	2715	-8,41	14,4
	12,2	2021	12,6	25,5	2715	-8,80	14,3
	14,5	2079	12,0	25,0	2772	-8,52	24,2
	19,0	1948	12,7	24,7	2588	-9,32	15,0
50FIA+50KN83	7,7	2008	12,8	25,8	2704	-9,01	14,5
	9,1	2007	12,9	25,9	2708	-9,25	14,3
	9,8	1957	14,4	28,2	2726	-8,98	14,3
	14,1	1973	13,7	27,0	2702	-9,75	14,3
	18,5	1966	14,0	27,4	2709	-10,08	19,8

Legenda: W - vlhkost; OH – objemová hmotnost; NV – nasákavost; PZ – zdánlivá pórovitost; ZH – zdánlivá hustota, DP – smšnění pálením; ZŽ – ztráta žiháním

Tab. 20: Fyzikální parametry ostřív vypálených na teplotu 1400 °C (průměrné hodnoty)

Receptura	W [%]	OH [kg/m ⁻³]	NV [%]	PZ [%]	ZH [kg/m ⁻³]	DP [%]	ZŽ [%]
Teplota výpalu 1400 °C							
70FIA+30DS1	7,7	2297	5,5	12,7	2629	-10,28	14,1
	10,0	2343	4,2	9,8	2598	-9,94	13,6
	12,9	2379	3,2	7,6	2574	-10,88	13,3
	14,5	2311	4,2	9,6	2554	-10,28	13,7
	18,3	2318	3,2	7,5	2505	-11,36	13,4
60FIA+40DS1	7,5	2369	3,8	8,9	2601	-8,80	11,6
	8,9	2366	2,9	6,9	2542	-10,69	13,5
	10,9	2388	2,9	6,9	2566	-10,38	12,9
	14,5	2377	2,6	6,3	2536	-11,42	13,8
	19,1	2332	3,1	7,2	2512	-11,77	13,1
50FIA+50DS1	6,7	2357	3,6	8,5	2577	-10,24	13,1
	8,7	2396	2,8	6,6	2566	-10,08	12,6
	12,8	2386	2,7	6,4	2550	-10,90	13,7
	14,6	2366	2,7	6,3	2526	-11,09	12,7
	19,1	2350	2,8	6,6	2517	-12,15	12,5
70FIA+30KN83	9,5	2166	9,0	19,4	2688	-9,54	14,4
	9,0	2159	9,1	19,6	2684	-9,60	14,7
	12,0	2228	7,5	16,8	2677	-10,61	14,1
	14,2	2215	8,0	17,8	2693	-9,99	14,4
	18,9	2181	8,5	18,5	2677	-10,87	14,4
60FIA+40KN83	6,7	2135	9,7	20,7	2691	-10,68	14,5
	9,3	2173	8,8	19,2	2688	-10,33	14,7
	15,3	2294	6,2	14,2	2673	-11,68	14,5
	14,6	2202	8,5	18,6	2706	-11,04	14,8
	18,8	2255	7,7	17,3	2726	-10,99	14,9
50FIA+50KN83	10,4	2181	8,4	18,2	2667	-11,79	14,5
	9,2	2212	8,0	17,6	2686	-10,72	14,3
	12,0	2132	9,6	20,6	2684	-10,97	15,1
	15,1	2215	7,8	17,3	2678	-12,22	17,0
	18,7	2190	8,5	18,6	2690	-12,34	15,0

Legenda: W - vlhkost; OH – objemová hmotnost; NV – nasákavost; PZ – zdánlivá pórovitost; ZH – zdánlivá hustota, DP – smšnění pálením; ZŽ – ztráta žiháním

Tab. 21: Fyzikální parametry ostřiv vypálených na teplotu 1550 °C (průměrné hodnoty)

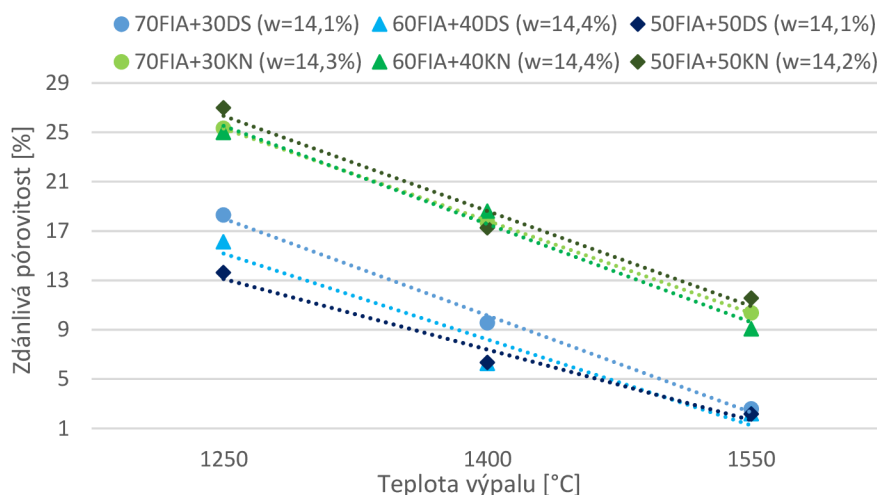
Receptura	W [%]	OH [kg/m ⁻³]	NV [%]	PZ [%]	ZH [kg/m ⁻³]	DP [%]	ZŽ [%]
Teplota výpalu 1550 °C							
70FIA+30DS1	8,2	2350	1,3	3,0	2422	-10,11	13,4
	7,9	2324	1,6	3,7	2414	-11,21	19,5
	11,6	2375	1,1	2,5	2437	-10,56	13,7
	14,1	2341	1,1	2,6	2403	-10,40	13,4
	19,2	2321	1,4	3,3	2401	-11,42	13,4
60FIA+40DS1	9,1	2282	1,7	3,8	2373	-10,03	12,8
	8,6	2347	0,9	2,0	2396	-10,60	13,4
	10,9	2340	1,1	2,5	2402	-9,86	13,9
	14,8	2321	1,0	2,2	2374	-10,79	13,0
	19,0	2324	1,3	3,1	2399	-11,02	13,8
50FIA+50DS1	7,8	2307	0,9	2,0	2355	-9,47	12,8
	10,3	2358	0,9	2,0	2407	-10,00	12,9
	13,2	2362	2,7	6,4	2524	-11,22	13,6
	14,1	2332	0,9	2,2	2385	-9,95	13,0
	18,7	2319	1,2	2,8	2385	-11,51	12,9
70FIA+30KN83	6,9	2263	5,4	12,3	2580	-9,91	14,7
	10,2	2320	4,5	10,3	2587	-11,14	14,7
	13,7	2364	3,0	7,2	2547	-11,82	14,4
	14,5	2306	4,5	10,4	2573	-10,26	14,7
	18,8	2326	4,0	9,3	2564	-12,53	14,7
60FIA+40KN83	7,7	2320	4,2	9,6	2568	-10,91	14,7
	9,7	2300	4,7	10,8	2579	-11,20	14,6
	11,3	2297	5,1	11,7	2602	-11,16	14,7
	14,0	2328	3,9	9,1	2560	-11,38	15,4
	18,7	2254	4,4	9,8	2500	-11,99	14,8
50FIA+50KN83	8,3	2276	5,3	12,1	2591	-13,50	14,4
	9,7	2296	4,8	11,1	2582	-12,36	14,3
	11,1	2292	4,9	11,2	2581	-11,33	14,5
	13,4	2323	5,0	11,6	2627	-12,37	14,7
	18,4	2293	4,7	10,8	2571	-12,61	14,4

Legenda: W - vlhkost; OH – objemová hmotnost; NV – nasákavost; PZ – zdánlivá pórovitost; ZH – zdánlivá hustota, DP – smšnění pálením; ZŽ – ztráta žiháním

Tab. 22: Fyzikální parametry ostřiv vypálených na teplotu TP 1400 °C (průměrné hodnoty)

Receptura	W [%]	OH [kg/m ⁻³]	NV [%]	PZ [%]	ZH [kg/m ⁻³]	DP [%]	ZŽ [%]
Teplota výpalu 1400 °C - tunelová pec							
70FIA+30DS1	8,5	2286	6,2	14,2	2664	-9,72	13,2
	13,9	2297	5,6	12,9	2637	-10,26	13,5
	18,6	2237	6,8	15,3	2641	-11,11	13,3
60FIA+40DS1	9,4	2352	3,8	9,0	2584	-10,53	13,3
	14,4	2338	4,0	9,4	2580	-10,87	12,9
	18,8	2280	5,2	11,8	2585	-10,79	15,4
50FIA+50DS1	10,0	2407	2,8	6,7	2579	-11,45	13,9
	14,7	2440	2,3	5,6	2585	-11,32	12,7
	18,9	2311	4,4	10,2	2574	-11,79	12,6
70FIA+30KN83	9,2	2071	11,3	23,4	2705	-10,04	14,4
	14,5	2153	9,7	20,9	2722	-12,10	15,5
	19,1	2128	10,4	22,0	2730	-8,03	14,2
60FIA+40KN83	9,9	2114	10,3	21,7	2701	-8,51	15,3
	13,1	2137	10,3	22,0	2740	-8,11	36,2
	18,6	2147	9,9	21,2	2725	-9,58	14,9
50FIA+50KN83	9,5	2134	9,8	20,9	2699	-11,33	15,4
	13,8	2109	10,6	22,4	2716	-9,58	14,5
	19,6	2098	11,0	23,0	2724	-10,76	14,3

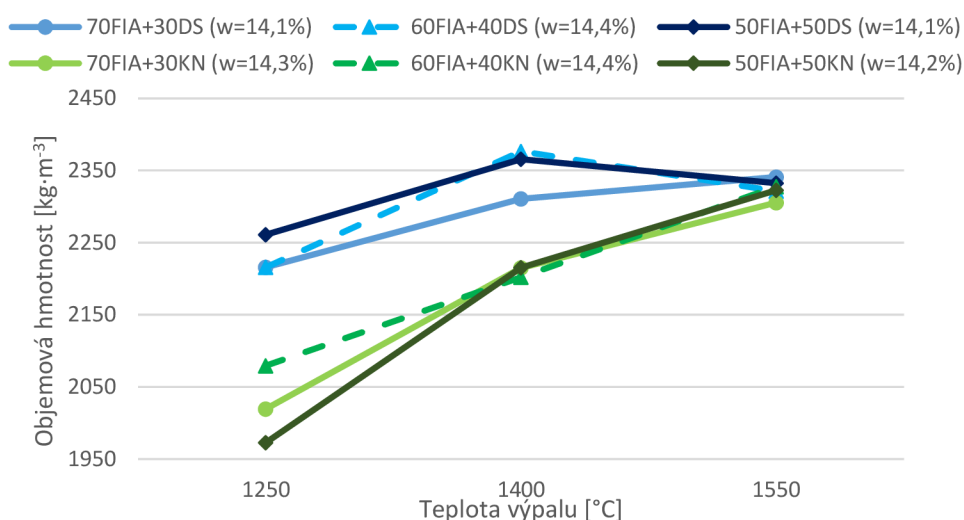
Legenda: W - vlhkost; OH – objemová hmotnost; NV – nasákavost; PZ – zdánlivá pórovitost; ZH – zdánlivá hustota, DP – smšnění pálením; ZŽ – ztráta žiháním



Obr. 24: Závislost zdánlivé pórovitosti na teplotě výpalu

V následujícím kroku byly vzorky homogenizovány v maltovinářské míchačce, což je technologický postup, který se nejvíce blíží běžnému provozu. V grafickém znázornění jsou zaznamenány vzorky s vlhkostí cca. 14 %, vzorky s ostatními vlhkostmi nabývaly stejného trendu.

Všechny receptury s obsahem kaolínu DS1 dosahovaly zdánlivé pórovitosti pod 4 % při všech vlhkostech pracovní hmoty, a vypalovací teplotě 1550 °C. Výjimkou byla pouze receptura 50 % DS1 s vlhkostí 13,2 %. Dále byly připraveny receptury s obsahem kaolínu KN83. V porovnání se vzorky s obsahem kaolínu DS1, dosahovaly vzorky s kaolínem KN83 vyšší zdánlivé pórovitosti, a to při všech teplotách výpalu, a všech vlhkostech pracovní hmoty. Nejnižší hodnoty zdánlivé pórovitosti 7,2 % bylo dosaženo u receptury 30 % KN83 při vlhkosti pracovní hmoty 12,7 %, a teplotě výpalu 1550 °C.



Obr. 25: Závislost objemové hmotnosti na teplotě výpalu

Ostřiva s kaolínem KN83 měla vzrůstající trend objemové hmotnosti s narůstající teplotou výpalu. Ostřiva s obsahem kaolínu DS1 měla vzrůstající trend po teplotu výpalu 1400 °C. Při zvýšení teploty výpalu na 1550 °C došlo k mírnému poklesu objemové hmotnosti, což zapříčiňuje tvorba sekundární uzavřené pórovitosti.

3. Technologický způsob přípravy – míchání za sucha mletých surovin

Z předchozích částí etapy III byly stanoveny nejvhodnější vlhkosti. Pro recepturu s obsahem kaolínu DS1: 8, 12 a 16 %, a pro recepturu s obsahem kaolínu KN83: 10, 14 a 18 %. Suroviny byly nejprve vysušeny a pomlety, následně byla směs homogenizována v maltovinářské míchačce. Takto vzniklá pracovní hmota byla lisována pomocí hydraulického lisu.

Tab. 23: Fyzikální parametry ostřiv vypálených na teplotu 1250 a 1400 °C (průměrné hodnoty)

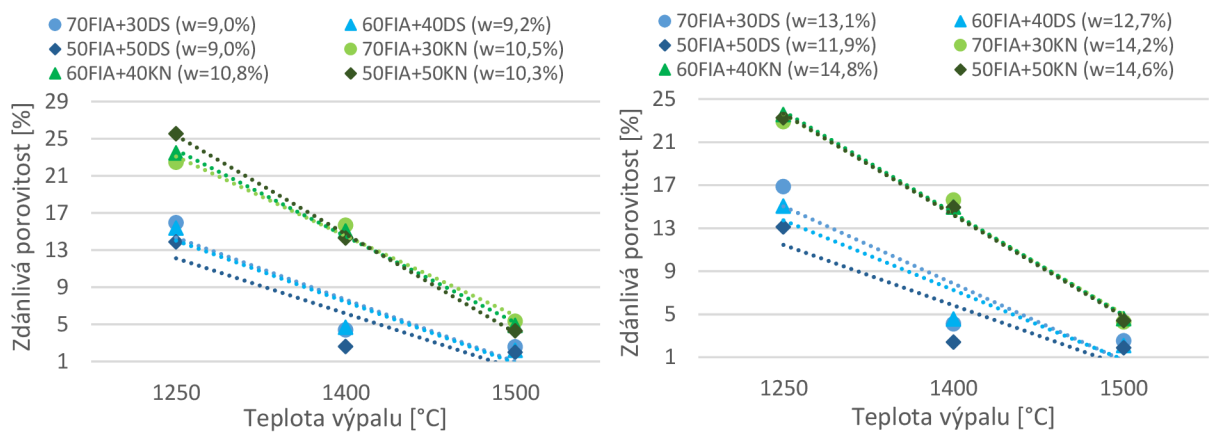
Receptura	W [%]	OH [kg/m ⁻³]	NV [%]	PZ [%]	ZH [kg/m ⁻³]	DP [%]	ZŽ [%]
Teplota výpalu 1250 °C							
70FIA+30DS1	8,7	2231	7,2	16,0	2654	-8,99	13,2
	13,3	2221	7,6	16,9	2673	-10,20	15,3
	16,3	2198	8,4	18,5	2697	-9,97	13,5
60FIA+40DS1	9,1	2267	6,8	15,4	2679	-9,08	13,1
	12,6	2278	6,6	15,1	2682	-9,58	13,3
	16,4	2231	7,4	16,6	2674	-10,32	13,2
50FIA+50DS1	8,8	2285	6,1	13,9	2653	-9,30	12,8
	12,4	2308	5,7	13,1	2657	-9,81	12,6
	12,4	2280	6,2	14,2	2657	-9,91	12,8
70FIA+30KN83	10,5	2114	10,6	22,5	2727	-8,96	14,3
	14,2	2109	10,9	22,9	2737	-9,37	14,4
	17,9	2033	12,6	25,7	2734	-9,39	14,4
60FIA+40KN83	10,7	2095	11,2	23,5	2738	-9,65	14,3
	14,8	2098	11,2	23,6	2746	-9,67	14,3
	18,5	2071	11,8	24,5	2744	-10,15	14,3
50FIA+50KN83	10,3	2017	12,7	25,5	2709	-9,81	14,1
	14,7	2106	11,1	23,3	2745	-10,01	14,2
	18,1	2044	12,6	25,7	2751	-10,31	14,1
Teplota výpalu 1400 °C							
70FIA+30DS1	9,1	2439	1,8	4,4	2552	-11,49	13,3
	13,0	2444	1,7	4,1	2549	-11,52	13,4
	16,6	2370	3,00	7,1	2552	-12,14	13,5
60FIA+40DS1	7,4	2508	1,9	4,7	2631	-11,56	13,1
	12,8	2432	1,9	4,6	2548	-11,75	13,3
	15,3	2398	2,3	5,5	2538	-12,48	13,2
50FIA+50DS1	9,1	2420	1,1	2,6	2486	-11,76	12,7
	10,9	2424	1,0	2,4	2484	-11,77	12,8
	12,6	2412	1,1	2,8	2481	-12,01	12,8
70FIA+30KN83	10,7	2275	6,9	15,7	2699	-11,27	14,5
	14,3	2272	6,9	15,6	2693	-11,78	14,4
	18,3	2187	7,4	16,1	2608	-11,69	14,3
60FIA+40KN83	10,9	2298	6,6	15,1	2707	-12,36	14,3
	14,8	2294	6,5	15,0	2698	-12,27	14,3
	18,5	2290	6,6	15,0	2694	-13,28	14,3
50FIA+50KN83	11,1	2314	6,2	14,3	2701	-13,14	14,2
	14,7	2300	6,5	14,9	2704	-12,80	14,2
	18,1	2273	7,0	15,9	2705	-13,70	14,2

Legenda: W - vlhkost; OH – objemová hmotnost; NV – nasákavost; PZ – zdánlivá pórovitost; ZH – zdánlivá hustota, DP – smšnění pálením; ZŽ – ztráta žiháním

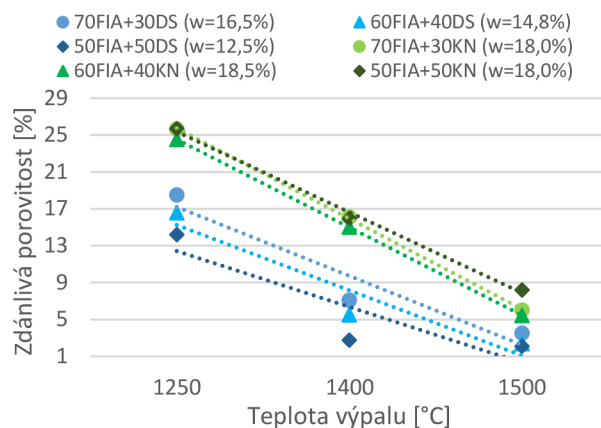
Tab. 24: Fyzikální parametry ostřív vypálených na teplotu 1550 °C (průměrné hodnoty)

Receptura	W [%]	OH [kg/m ⁻³]	NV [%]	PZ [%]	ZH [kg/m ⁻³]	DP [%]	ZŽ [%]
Teplota výpalu 1550 °C							
70FIA+30DS1	9,1	2320	1,1	2,6	2382	-9,30	13,4
	13,0	2291	1,1	2,5	2351	-10,09	14,7
	16,5	2244	1,6	3,5	2326	-9,42	9,9
60FIA+40DS1	11,1	2290	1,0	2,2	2342	-10,24	12,8
	12,7	2285	0,9	2,1	2334	-9,57	13,3
	12,8	2266	1,1	2,4	2322	-10,03	13,5
50FIA+50DS1	9,0	2333	0,9	2,0	2381	-9,29	12,9
	12,5	2345	0,8	1,9	2390	-9,23	11,7
	12,6	2328	0,9	2,1	2378	-9,99	12,9
70FIA+30KN83	10,4	2450	2,2	5,4	2588	-12,56	14,5
	14,2	2454	1,8	4,3	2564	-13,58	14,4
	17,7	2263	2,7	6,0	2408	-13,37	14,4
60FIA+40KN83	10,8	2454	2,0	4,9	2580	-14,02	14,4
	14,8	2449	1,9	4,6	2567	-14,03	14,4
	18,5	2426	2,2	5,5	2566	-14,19	14,3
50FIA+50KN83	9,5	2443	1,8	4,3	2553	-14,20	14,3
	14,4	2458	1,8	4,4	2571	-14,75	14,2
	18,0	2407	3,4	8,2	2623	-15,60	14,3

Legenda: W - vlhkost; OH – objemová hmotnost; NV – nasákavost; PZ – zdánlivá pórovitost; ZH – zdánlivá hustota, DP – smšnění pálením; ZŽ – ztráta žiháním



Obr. 26: Závislost zdánlivé pórovitosti na teplotě výpalu



Obr. 27: Závislost zdánlivé pórovitosti na teplotě výpalu

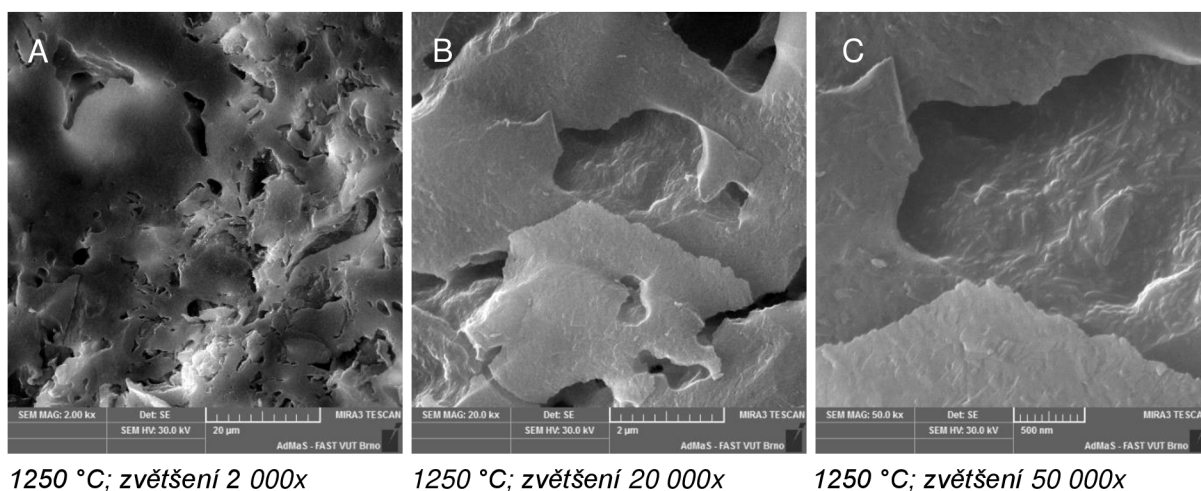
Nejnižší zdánlivé pórovitosti 1,9 % bylo dosaženo u receptury 50 % DS1 při teplotě výpalu 1550 °C, a vlhkosti směsi 12,5 %. U receptury 50 % DS1 je vhodná již vypalovací teplota 1400 °C, jelikož při zvýšení teploty výpalu na 1550 °C dochází pouze k mírnému snížení zdánlivé pórovitosti. Nejnižší zdánlivé pórovitosti 4,3 % bylo dosaženo u receptury 30 % KN83 při teplotě výpalu 1550 °C, a vlhkosti směsi 14,2 %. S narůstající teplotou výpalu dochází ke snížení zdánlivé pórovitosti. Procentuální zastoupení vstupních surovin má mírný vliv na snížení zdánlivé pórovitosti. S vyšším obsahem kaolínu DS1 dochází ke snížení pórovitosti ostřiva, naopak vyšší obsah kaolínu KN83 zvyšuje zdánlivou pórovitost. S narůstající vlhkostí pracovní hmoty dochází ke snížení zdánlivé pórovitosti, avšak do určité hranice, kdy po jejím překročení může docházet k opětovnému nárůstu zdánlivé pórovitosti.

Při třetím technologickém způsobu se potvrdil klesající trend objemové hmotnosti ostřiv s kaolínem DS1 při teplotě výpalu 1550 °C a vzrůstající trend objemové hmotnosti s narůstající teplotou ostřiv s kaolínem KN83.

8.2.1 Vnitřní struktura materiálu

Vnitřní struktura vypáleného ostřiva byla pozorována pomocí elektronového rastrovacího mikroskopu. Popsána byla velikost krystalů mullitu a morfologie keramického střepu.

Ostřivo 40DS



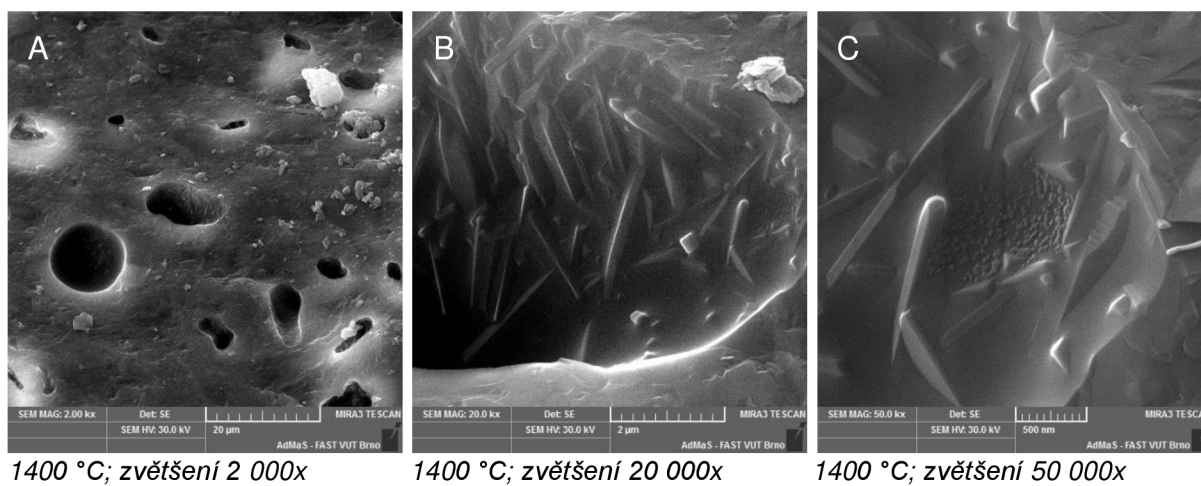
1250 °C; zvětšení 2 000x

1250 °C; zvětšení 20 000x

1250 °C; zvětšení 50 000x

Obr. 28: SEM analýza ostřiva 40DS1 vypáleného na 1250 °C

Při porovnání obrázku SEM analýzy u vzorku vypáleného na 1250 °C můžeme pozorovat při zvětšení 2 000x vyšší množství strukturálních pórů. Struktura pozorovaného povrchu je hladká bez výrazných nerovností. Při zvětšení 20 000x pozorujeme destičky kaolinitu. Při zvětšení 50 000 x jsou patrné všesměrně orientované krystaly mullitu, které se nachází v tavenině. Krystaly mullitu jsou o délce 0,3 µm a šířce 0,06 µm.



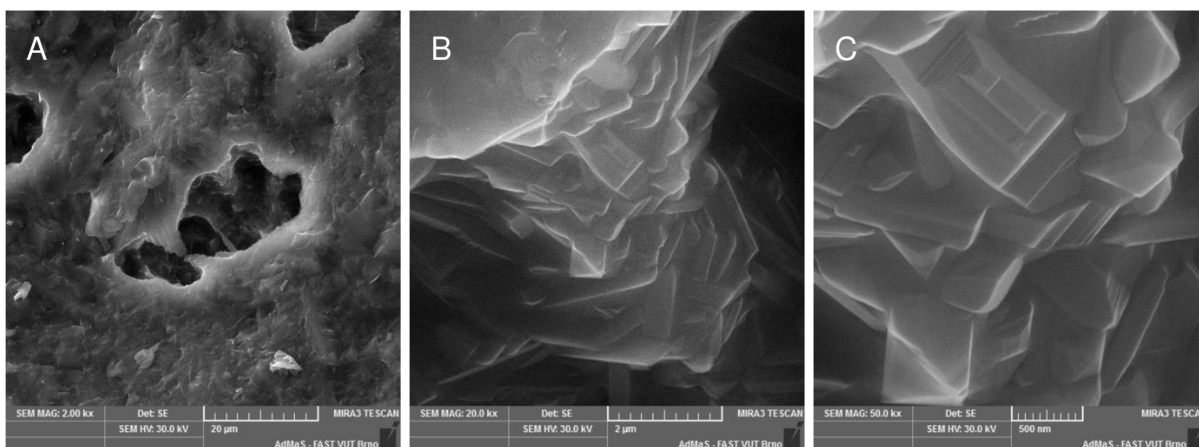
1400 °C; zvětšení 2 000x

1400 °C; zvětšení 20 000x

1400 °C; zvětšení 50 000x

Obr. 29: SEM analýza ostřiva 40DS1 vypáleného na 1400 °C

Na obrázku 29 A při zvětšení snímku 2 000x můžeme sledovat pórovou strukturu ostřiva 40DS1. Struktura povrchu ostřiva je hladká s převládajícím obsahem strukturálních pórů, avšak dochází již k výskytu technologických pórů o průměru 12 µm. Na obrázku 29 B se v póru vyskytují podlouhlé všesměrně orientované krystaly mullitu. Při zvětšení 50 000x (29 C) lze pozorovat krystaly mullitu vystupující z taveniny. Délka krystalů je 1,2 µm a šířka 0,15 µm.



1550 °C; zvětšení 2 000x

1550 °C; zvětšení 20 000x

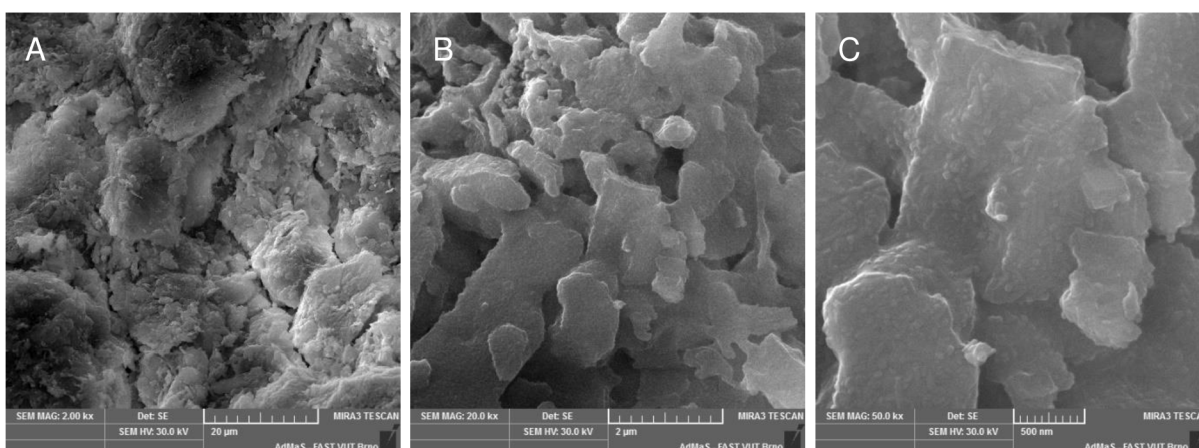
1550 °C; zvětšení 50 000x

Obr. 30: SEM analýza ostřiva 40DS1 vypáleného na 1550 °C

Při zvětšení 2 000 x na snímku A je znázorněna struktura povrchu ostřiva, který je celistvý, a je zde viditelný menší obsah pórů. Na obrázku B je viditelná struktura tvořená všesměrně orientovanými krystaly mullitu. Tyto krystaly jsou z větší části skryty v tavenině. Při zvětšení 50 000x jsou viditelné krystaly mullitu. Jedná se o všesměrně orientované krystaly o délce cca. 2,5 μm a šířce 0,3 μm.

Z výstupu SEM analýzy je patrné, že s nárůstem teploty výpalu dochází ke zvětšování krystalů mullitu. Při teplotě výpalu 1550 °C již dochází k nárůstu obsahu skelné fáze. Při teplotě výpalu 1550 °C vznikly krystaly o délce 2,5 μm a šířce 0,3 μm, v porovnání s teplotou výpalu 1250 °C, kde se nachází krystaly mullitu o délce 0,3 μm a šířce 0,06 μm.

Ostřivo 40KN83



1250 °C; zvětšení 2 000x

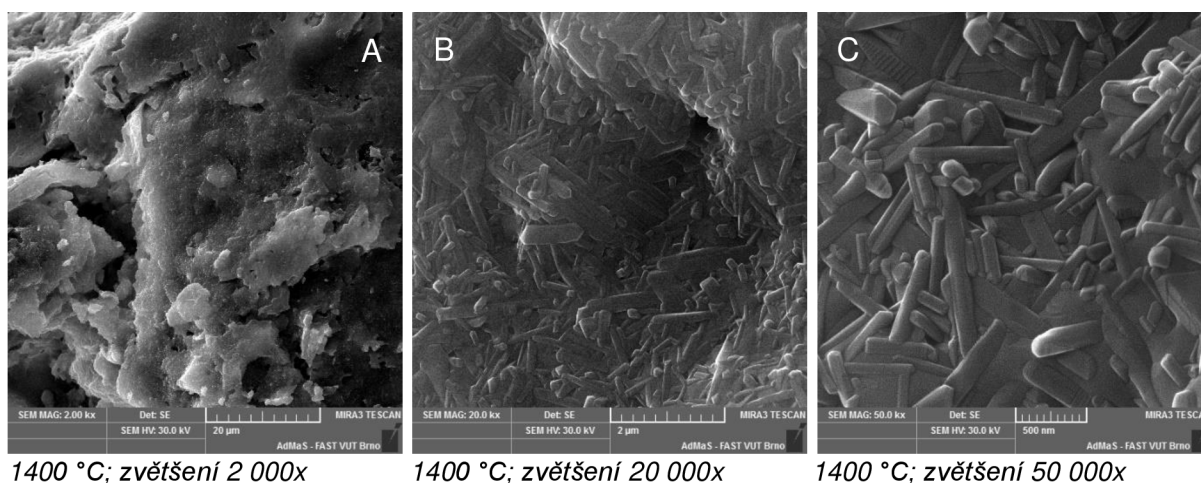
1250 °C; zvětšení 20 000x

1250 °C; zvětšení 50 000x

Obr. 31: SEM analýza ostřiva 40KN83 vypáleného na 1250 °C

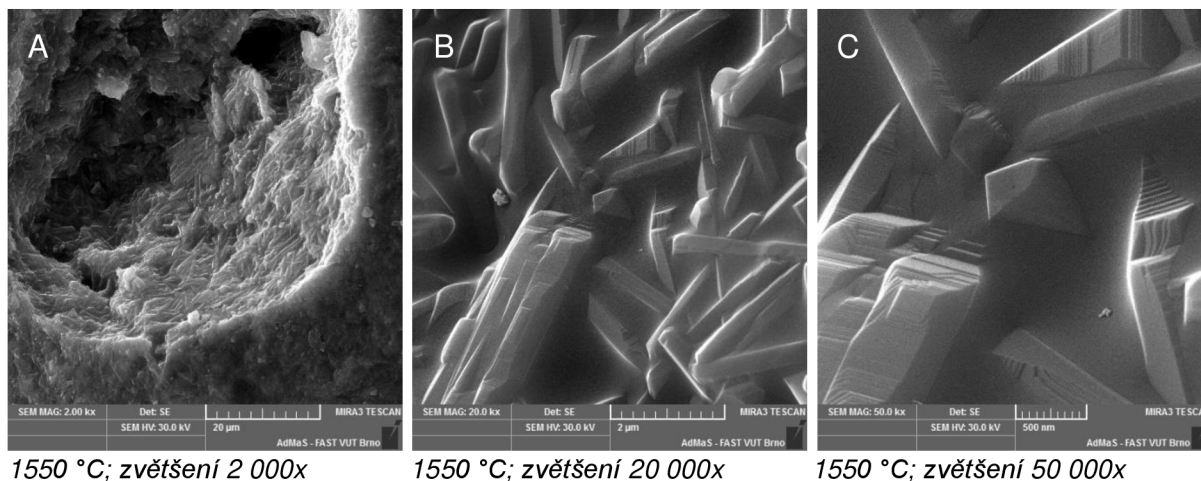
Na obrázku 31 A mullitového ostřiva lze pozorovat povrchovou strukturu, která je hrubá s viditelnými reliktami kaolinitu. Povrch není celistvý a jsou zřetelné trhliny

ve struktuře. Obrázek 31 B zvětšený 20 000x ukazuje lehce natavené destičky kaolinitu. Na obrázku 31 C zvětšeném 50 000x je zřejmý růst krystalů mullitu na destičkách kaolinitu.



Obr. 32: SEM analýza ostřiva 40KN83 vypáleného na 1400 °C

Na obrázku 32 A ostřiva vypáleného na 1400 °C je zjevný hrubý povrch s velkým množstvím otevřených pórů. Na obrázku 32 B a 32 C lze pozorovat všesměrně orientované krystaly mullitu různé velikosti. Délka krystalů mullitu se pohybuje mezi 0,5 - 2 μm a šířka mezi 0,1 - 0,4 μm .

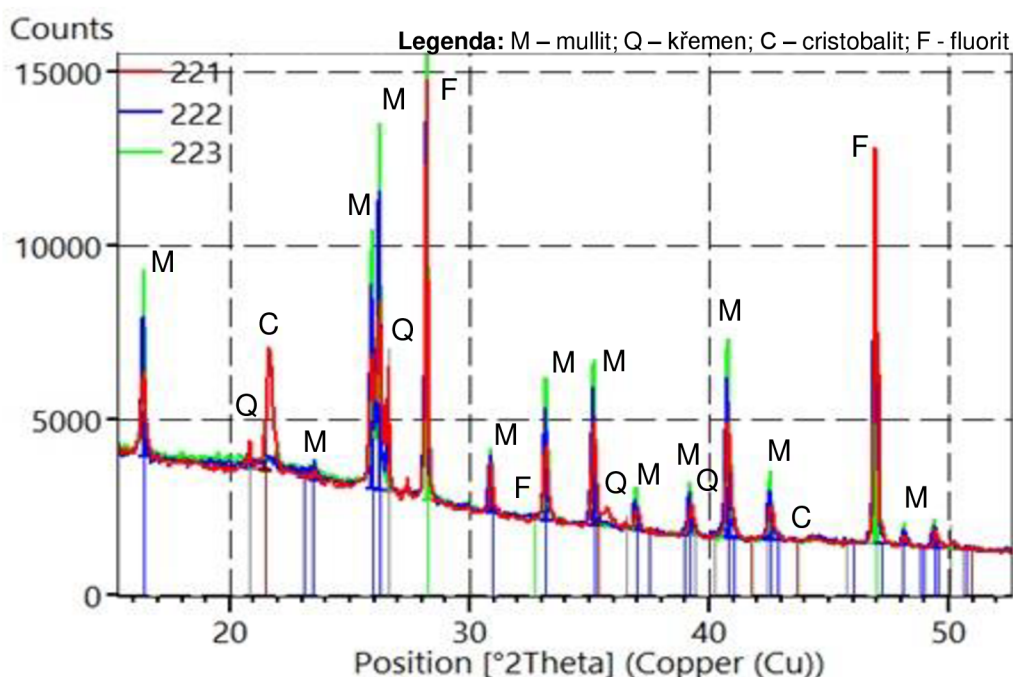


Obr. 33: SEM analýza ostřiva 40KN83 vypáleného na 1550 °C

Při zvětšení 2 000 x můžeme pozorovat hladký a celistvý povrch ostřiva 40KN83. V póru jsou vidět vzniklé krystaly mullitu. Při zvětšení 20 000x jsou zřetelné všesměrně orientované krystaly mullitu. Tyto krystaly jsou dlouhé až 3 μm a široké až 0,6 μm . Na obrázku 33 C zvětšeném 50 000x můžeme pozorovat krystaly mullitu vystupující z taveniny. Povrch krystalů je z části vroubkovaný, což znázorňuje růst krystalů mullitu.

8.2.2 Mineralogické složení

Ostřivo 40DS



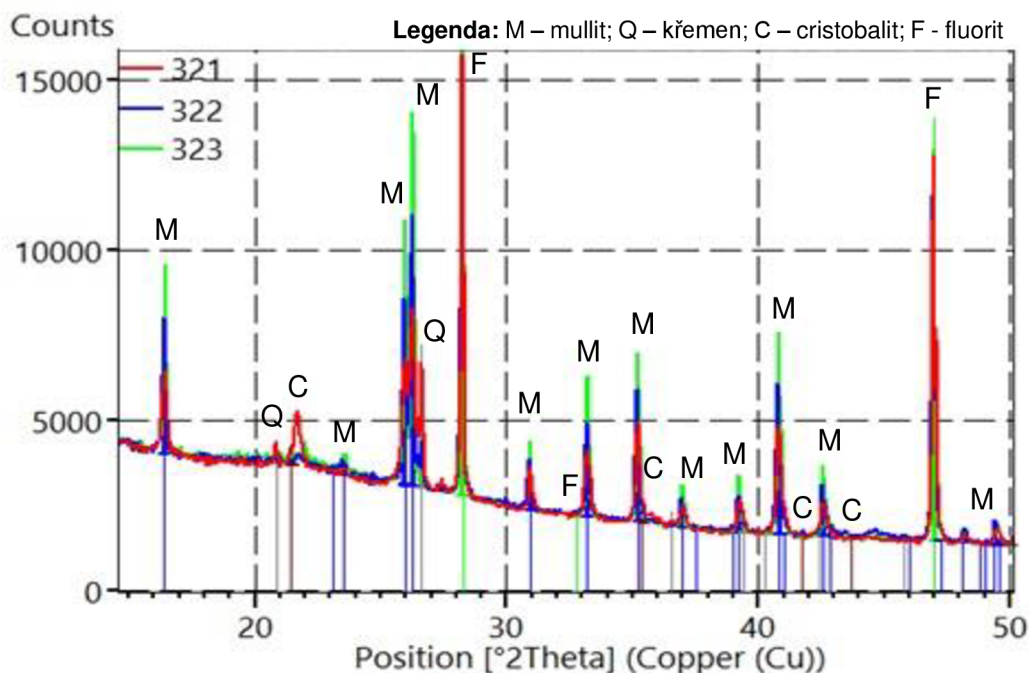
Obr. 34: Mineralogické složení ostřiva 40DS (221 - 1250 °C; 222 - 1400 °C; 223 – 1550°C)

Z difraktogramu na obrázku 34 je patrný převládající obsah mullitu, který je doprovázen cristobalitem a křemenem. S narůstající teplotou výpalu dochází k poklesu obsahu minerálu cristobalitu. Při teplotě výpalu 1400 °C není obsah cristobalitu v ostřivu již patrný. Dále s narůstající teplotou výpalu dochází k poklesu obsahu křemene v ostřivu, kdy při teplotě výpalu 1550 °C se ve vzorku již nevyskytuje. Z difraktogramu je zřejmý nárůst obsahu mullitu v ostřivu s narůstající teplotou. Při zvýšení teploty výpalu z 1250 °C na 1400 °C lze pozorovat nárůst intenzity píků mullitu. Obsah mullitu v ostřivu se zvýšil z 67,2 % na 76,4 %. Při zvýšení teploty výpalu z 1400 °C na 1550 °C došlo ke snížení obsahu mullitu z 76,4 % na 60,4 %. Při teplotě výpalu 1550 °C je obsah mullitu v ostřivu nejnižší, a obsah amorfni fáze nejvyšší. Procentuální zastoupení jednotlivých minerálů je uvedeno v tabulce níže.

Tab. 25: Procentuální zastoupení identifikovaných minerálů v ostřivu 40DS

Minerál	Mullit	Křemen	Cristobalit	Amorfni fáze
Teplota výpalu	[%]	[%]	[%]	[%]
1250 °C	67,2	4,5	1,3	27,1
1400 °C	76,4	2,1	0,0	21,5
1550 °C	60,4	0,0	0,0	39,6

Ostřivo 50DS



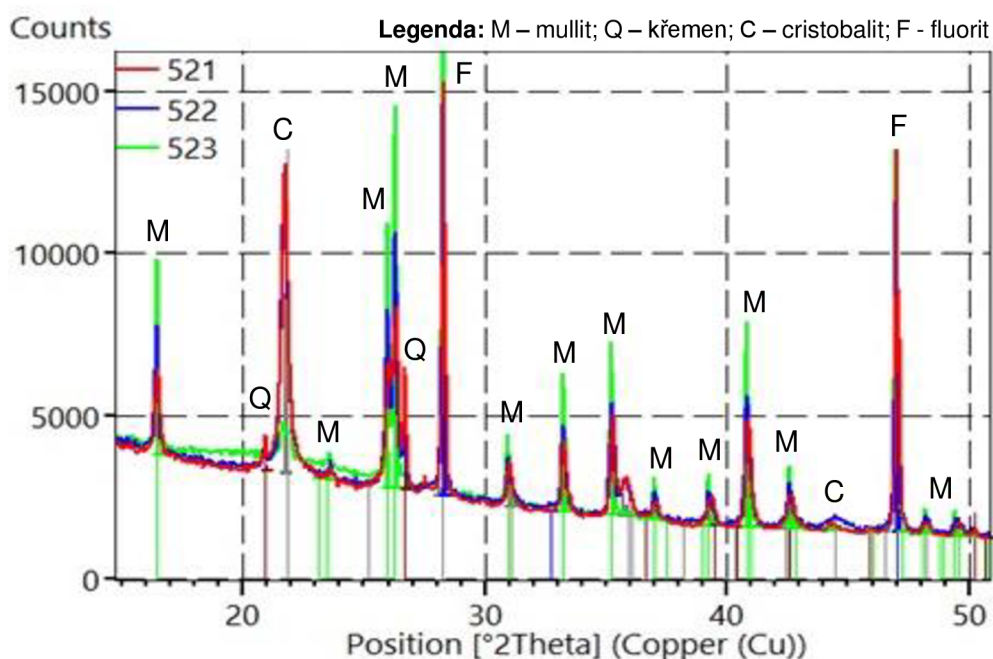
Obr. 35: Mineralogické složení ostřiva 50DS (321 - 1250 °C; 322 - 1400 °C; 323 – 1550°C)

Z difraktogramu na obrázku 35 je patrný vyšší obsah mullitu, který je doprovázen minerály křemen a cristobalit. S narůstající teplotou dochází ke snížení obsahu křemene a cristobalitu. Křemen se v ostřivu nevyskytuje při teplotě 1550 °C. Cristobalit se nevyskytuje v ostřivu již při teplotě výpalu 1400 °C. Obsah mullitu roste při zvýšení teploty výpalu z 1250 °C na 1400 °C. Při zvýšení teploty výpalu z 1400 °C na 1550 °C dochází k poklesu obsahu minerálu mullitu v ostřivu. Procentuální zastoupení jednotlivých minerálů je uvedeno v tabulce níže.

Tab. 26: Procentuální zastoupení identifikovaných minerálů v ostřivu 40DS

Minerál	Mullit	Křemen	Cristobalit	Amorfnní fáze
Teplota výpalu	[%]	[%]	[%]	[%]
1250 °C	57,8	4,7	0,7	36,8
1400 °C	72,6	1,4	0,0	26,1
1550 °C	64,6	0,0	0,6	34,8

Ostřivo 40KN



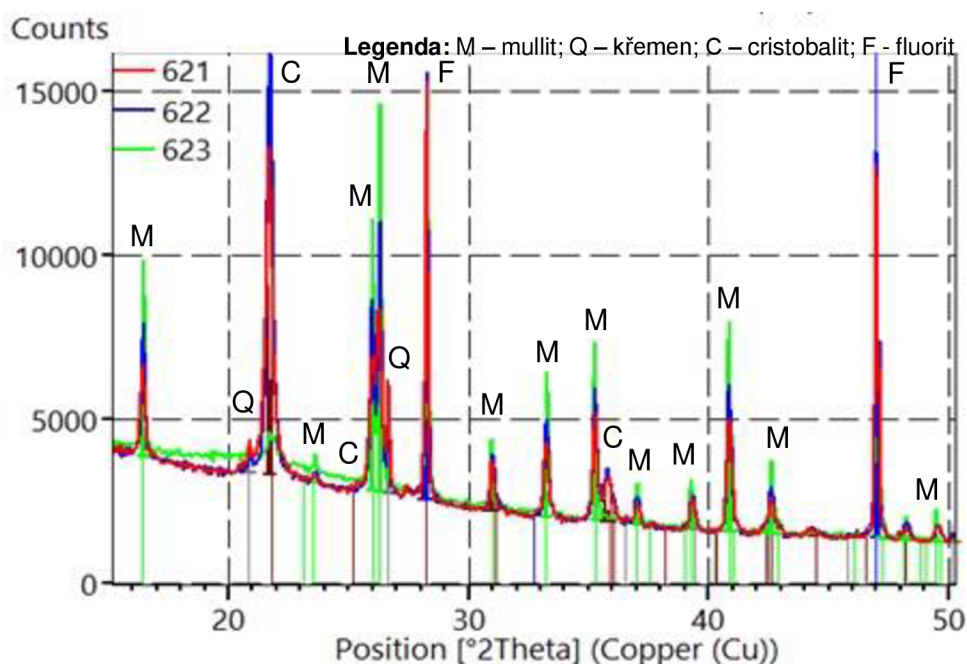
Obr. 36: Mineralogické složení ostřiva 40KN (521 - 1250 °C; 522 - 1400 °C; 523 – 1550°C)

Z difraktogramu na obrázku 36 je patrný vysoký obsah mullitu, který je doprovázen křemenem a cristobalitem. S rostoucí teplotou dochází ke snížení obsahu cristobalitu. Cristobalit se vyskytuje v ostřivu při teplotě výpalu 1550 °C v množství 1,2 %. Při teplotě výpalu 1250 °C je v ostřivu cristobalit zastoupen v množství 26,7 %. Obsah mullitu roste při narůstající teplotě výpalu. Při teplotě 1400 °C se nepodařilo stanovit procentuální zastoupení jednotlivých minerálů kvůli chybě při přípravě vzorků pro rentgenovou difrakční analýzu. Procentuální zastoupení jednotlivých minerálů je uvedeno v tabulce níže.

Tab. 27: Procentuální zastoupení identifikovaných minerálů v ostřivu 40KN

Minerál	Mullit	Křemen	Cristobalit	Amorfní fáze
Teplota výpalu	[%]	[%]	[%]	[%]
1250 °C	63,9	1,6	26,7	7,8
1400 °C	-	-	-	-
1550 °C	71,8	0,0	1,2	27,1

Ostřívo 50KN



Obr. 37: Mineralogické složení ostřívo 50KN (621 - 1250 °C; 622 - 1400 °C; 623 – 1550°C)

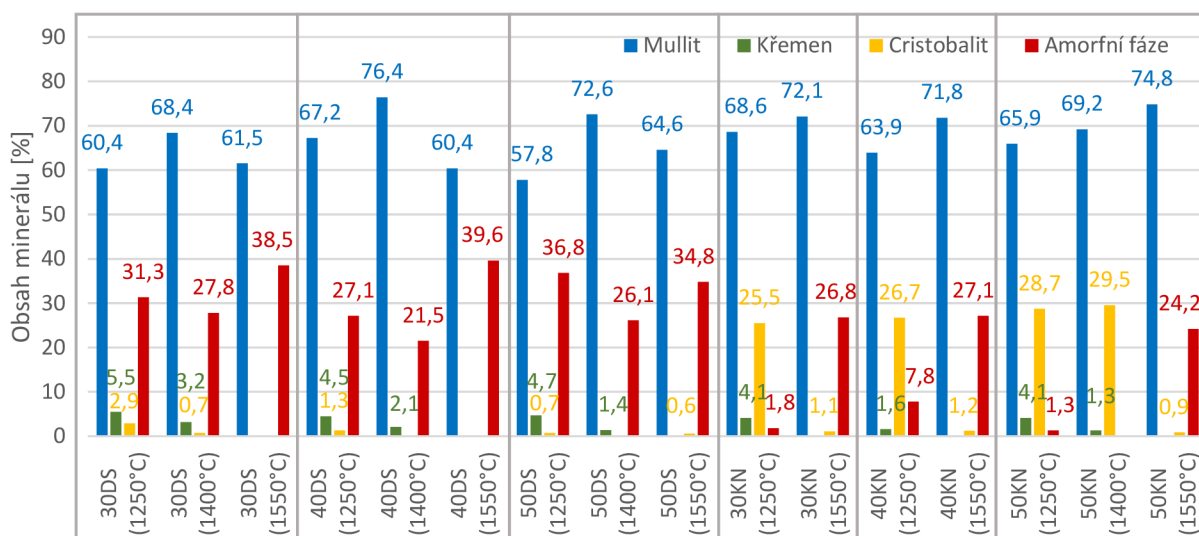
Z difraktogramu na obrázku 37 je patrný vyšší obsah mullitu, který je doprovázen minerály křemen a cristobalit. S rostoucí teplotou výpalu ubývá v ostřívu obsah minerálu křemene, při teplotě výpalu 1550 °C se v ostřívu již nevyskytuje. Obsah cristobalitu se zvýšením teploty z 1400 °C na 1550 °C klesá, při teplotě výpalu 1550 °C je obsah cristobalitu 0,9 %. S narůstající teplotou dochází k nárůstu obsahu mullitu. Při teplotě 1550 °C je v ostřívu dosaženo největšího procentuálního zastoupení mullitu, a to 74,8 %. Obsah amorfnní fáze je nejvyšší při teplotě výpalu 1550 °C. Procentuální zastoupení jednotlivých minerálů je uvedeno v tabulce níže.

Tab. 28: Procentuální zastoupení identifikovaných minerálů v ostřívu 50KN

Minerál	Mullit	Křemen	Cristobalit	Amorfnní fáze
Teplota výpalu	[%]	[%]	[%]	[%]
1250 °C	65,9	4,1	28,7	1,3
1400 °C	69,2	1,3	29,5	0,0
1550 °C	74,8	0,0	0,9	24,2

8.3 Diskuse výsledků III. Etapy

8.3.1 Mineralogické složení

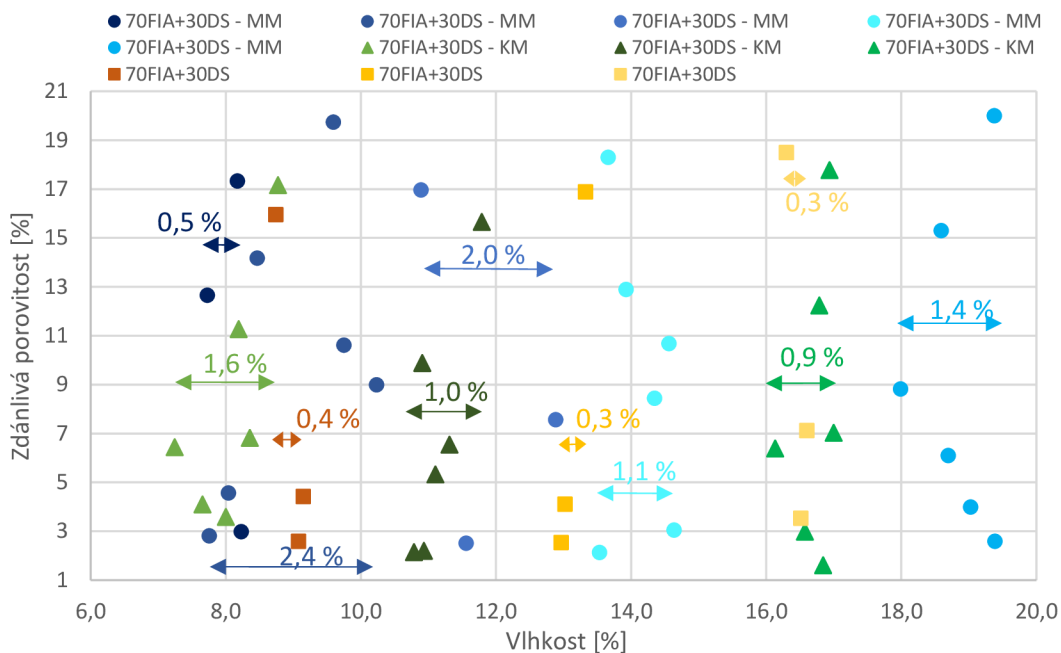


Obr. 38: Procentuální zastoupení minerálů v ostřivu v závislosti na teplotě výpalu

U všech analyzovaných ostřiv byla provedena rentgenová difrakční analýza. Na obrázku 38 můžeme pozorovat mineralogické složení zkoušených ostřiv, které se mění v závislosti na teplotě výpalu. U ostřiv s obsahem kaolínu DS můžeme tvrdit, že s nárůstem teploty z 1250 °C na 1400 °C roste tvorba minerálu mullitu. Při zvýšení teploty výpalu na 1550 °C dojde k tvorbě taveniny na úkor obsahu mullitu. Obsah křemene dle předpokladu s narůstající teplotou výpalu klesá. U ostřiv s obsahem kaolínu KN83 roste obsah minerálu mullitu s narůstající teplotou výpalu. Obsah křemene a cristobalitu s rostoucí teplotou výpalu klesá.

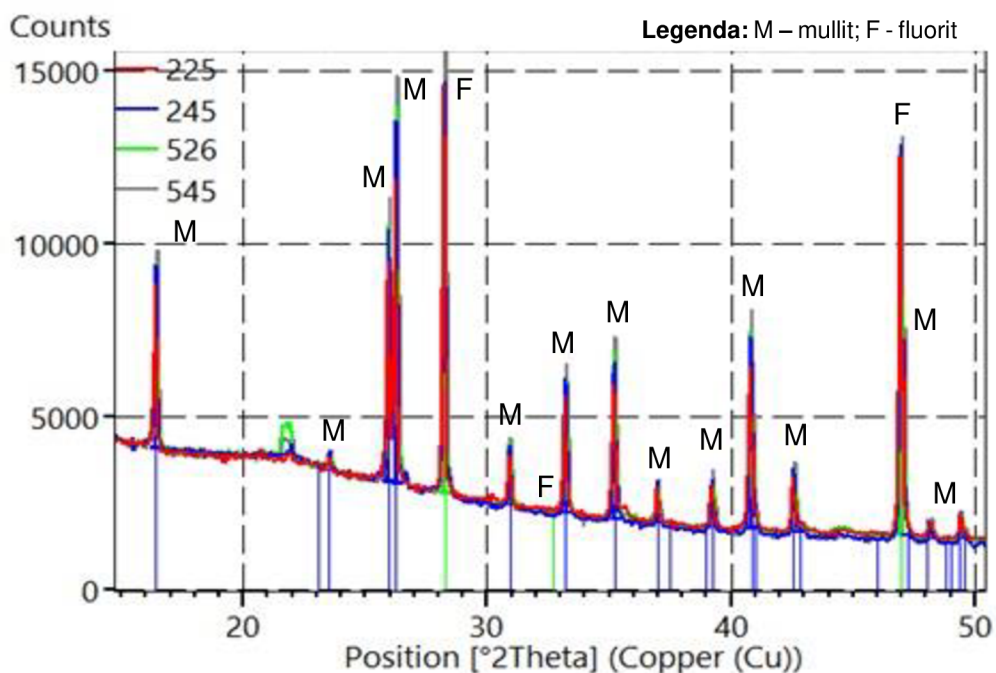
8.3.2 Homogenizace pracovní hmoty

V první řadě můžeme pozorovat vliv zvoleného technologického postupu přípravy pracovní hmoty na dosažení požadované vlhkosti. Při použití kolového mísiče dochází k rovnoměrnému rozložení vlhkosti po celé směsi, kdežto v případě maltovinářské míchačky není vlhkost rozložena rovnoměrně, a vzorky mají značně rozdílné vlhkosti. Postup, kde byla surovina nejprve vysušena, pomleta a následně mísená v maltovinářské míchačce se jeví jako nejvhodnější z hlediska rozložení vlhkosti po celé pracovní hmotě. Při tomto technologickém postupu se vlhkost vzorku lišila pouze v řádu desetin procent. Tuto skutečnost lze pozorovat na obrázku 39, kde byl porovnáván postup přípravy receptury 30 DS1.



Obr. 39: Závislost zdánlivé porovitosti na vlhkosti pracovní hmoty

Mineralogické složení porovnávaných ostřiv



Obr. 40: Mineralogické složení porovnávaných ostřiv při teplotě výpalu 1550 °C (225 – 40 DS kolový mísič; 245 – 40 DS maltovinářská míchačka; 526 – 40 KN kolový mísič; 545 – 40 KN maltovinářská míchačka)

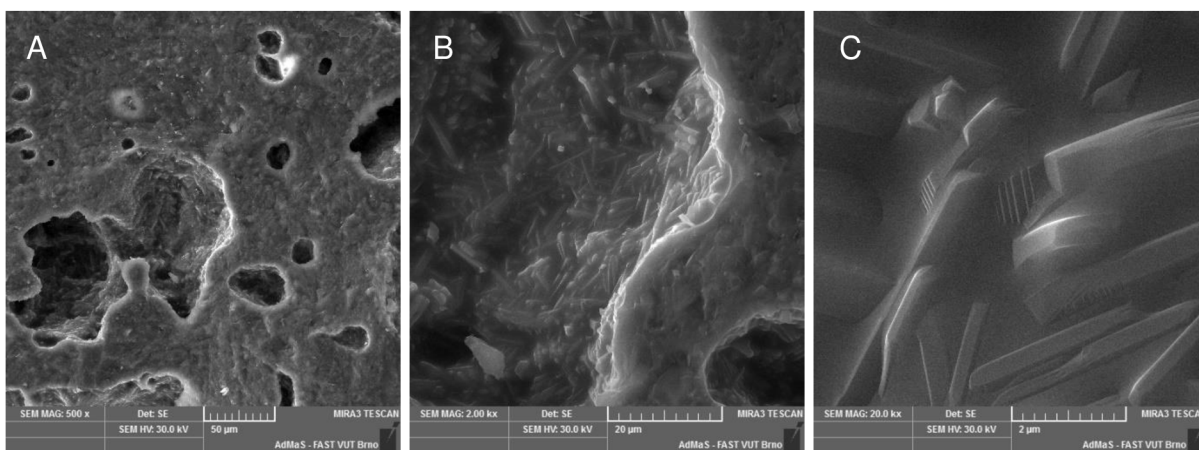
Z difraktogramu na obrázku 40 můžeme pozorovat vliv technologického postupu přípravy na výsledné mineralogické složení ostřiv. Při porovnání můžeme pozorovat, že ostřivo připravené pomocí kolového mísiče obsahuje při teplotě výpalu 1550 °C větší množství minerálu mullitu než ostřivo připravené v maltovinářské

míchačce. Ostřívo připravené pomocí kolového mísiče neobsahuje při teplotě výpalu 1550 °C minerál křemen ani u jedné z receptur s obsahem kaolínu DS1 a KN83. Obsah amorfnní fáze je nižší při přípravě ostříva pomocí kolového mísiče.

Tab. 29: Procentuální zastoupení identifikovaných minerálů v ostřivech připravených odlišným technologickým způsobem přípravy (KM – kolový mísič; MM – maltovinářská míchačka)

Minerál	Mullit	Křemen	Cristobalit	Amorfnní fáze
Teplota výpalu	[%]	[%]	[%]	[%]
40 DS KM	66,4	0,0	0,0	33,6
40 DS MM	63,3	0,6	0,0	36,1
40 KN KM	74,9	0,0	1,5	23,5
40 KN MM	71,8	0,0	0,9	27,3

Vnitřní struktura ostříva 40DS1

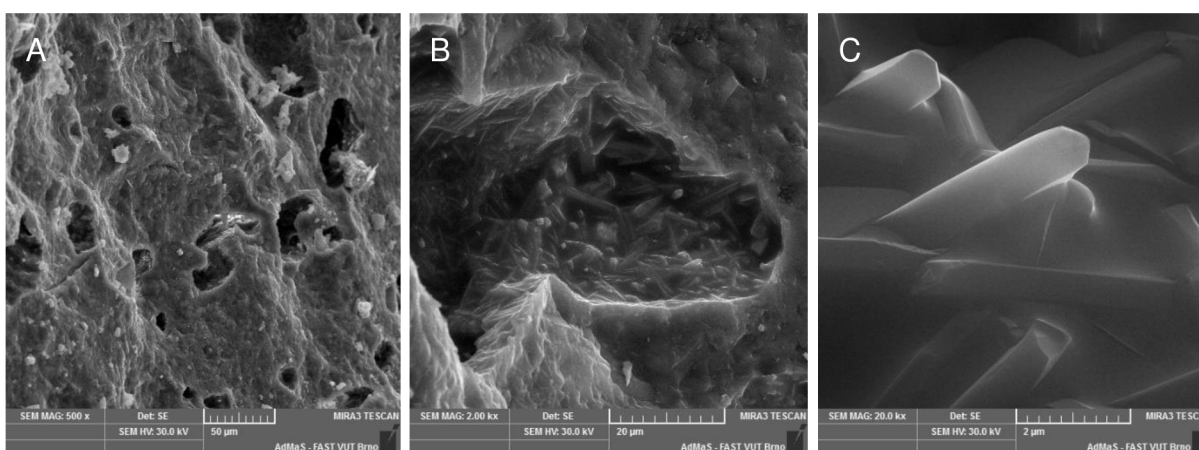


1550 °C; zvětšení 500x

1550 °C; zvětšení 2 000x

1550 °C; zvětšení 20 000x

Obr. 41: SEM analýza ostříva 40DS1 homogenizovaného v kolovém mísiči a vypáleného na 1550 °C



1550 °C; zvětšení 500x

1550 °C; zvětšení 2 000x

1550 °C; zvětšení 20 000x

Obr. 42: SEM analýza ostříva 40DS1 homogenizovaného v maltovinářské míchačce a vypáleného na 1550 °C

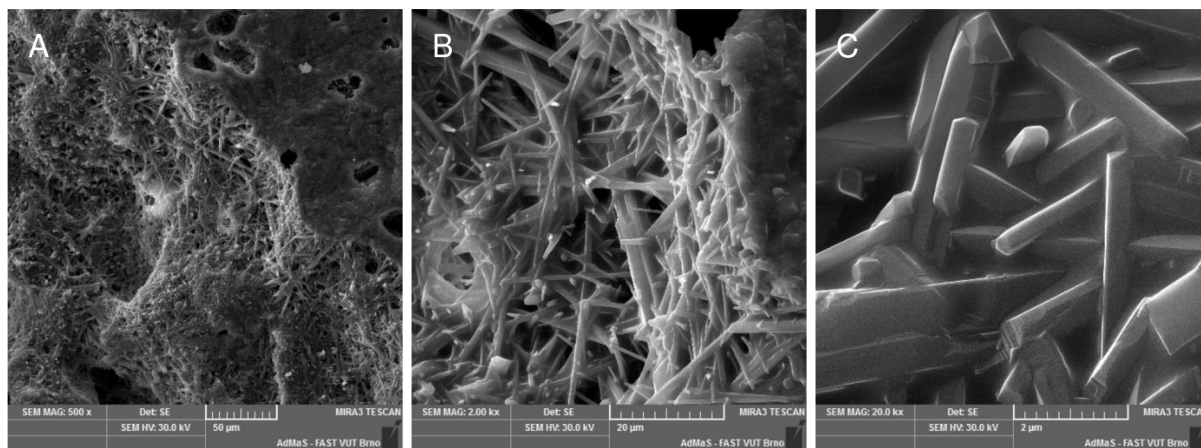
Na základě SEM analýzy ostřiv vypálených při teplotě 1550 °C můžeme konstatovat, že při zvětšení 500x pozorujeme u ostříva homogenizovaného v kolovém

mísiči velmi pórovitou strukturu s póry o velikosti 25-75 μm . Při stejném zvětšení u ostřiva homogenizovaného v maltovinářské míchačce pozorujeme celistvou strukturu s nižším obsahem pórů o menší velikosti.

Na obrázku 41 B a 42 B zvětšeném 2 000x lze sledovat u obou ostřiv všesměrně orientované krystaly mullitu, které jsou z části pohlceny v tavenině.

Při zvětšení 20 000x je délka krystalů mullitu 4 μm a šířka 0,3 μm v ostřivu homogenizovaného v kolovém mísiči. Při stejném zvětšení lze pozorovat, že ostřivo homogenizované v maltovinářské míchačce má délku krystalů mullitu 5 μm a šířku 1 μm .

Vnitřní struktura ostřiva 40KN83

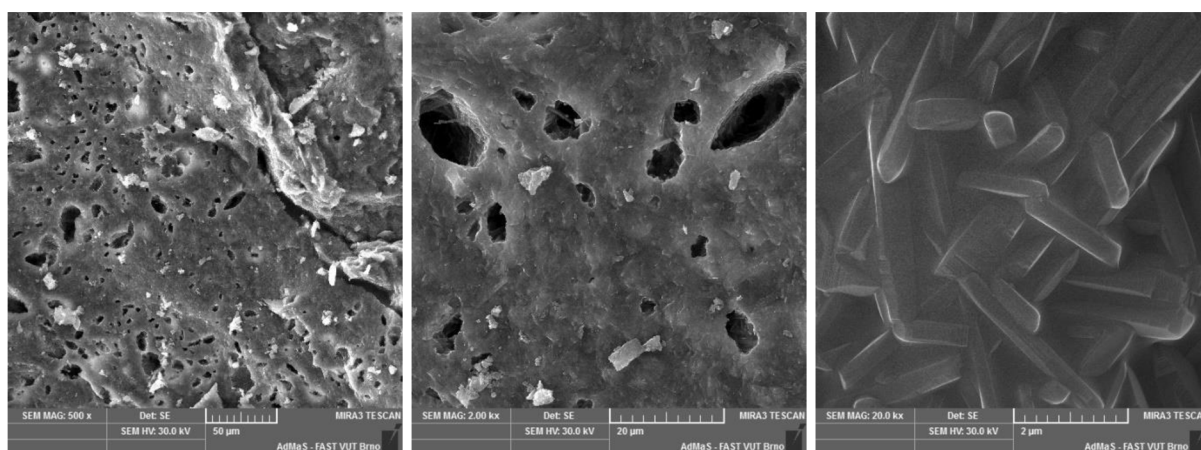


1550 °C; zvětšení 500x

1550 °C; zvětšení 2 000x

1550 °C; zvětšení 20 000x

Obr. 43: SEM analýza ostřiva 40KN83 homogenizovaného v kolovém mísiči a vypáleného na 1550 °C



1550 °C; zvětšení 500x

1550 °C; zvětšení 2 000x

1550 °C; zvětšení 20 000x

Obr. 44: SEM analýza ostřiva 40KN83 homogenizovaného v maltovinářské míchačce a vypáleného na 1550 °C

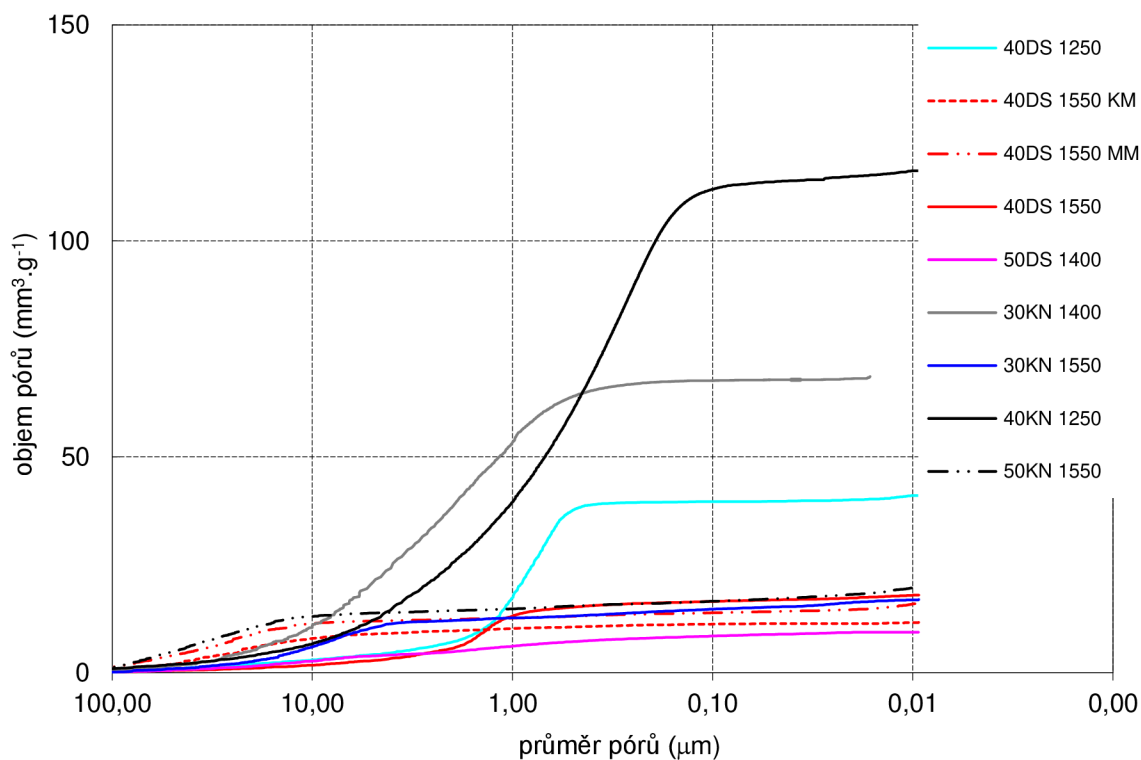
Při porovnání obrázku 43 A SEM analýzy ostřiva vypáleného na 1550 °C můžeme pozorovat při zvětšení 500x rozhraní mezi zrnem a matrixem. Toto rozhraní

je tvořeno všesměrně orientovanými jehlicovými krystaly mullitu. Při stejném zvětšení můžeme u ostřiva 40KN83 homogenizovaného v maltovinářské míchačce pozorovat rozhraní mezi velmi porézním zrnem a hutným matrixem.

Na obrázku 43 B zvětšeném 2 000x lze vidět podlouhlé tenké jehlicovité krystaly, které dosahují i délky nad 20 μm . Na obrázku 44 B můžeme pozorovat strukturu povrchu ostřiva, která se skládá ze strukturních pórů.

Při zvětšení 20 000x ostřiva 40KN83 homogenizovaného v kolovém mísiči a vypáleného na 1550 $^{\circ}\text{C}$ lze pozorovat krystaly mullitu o délce 3 μm a šířce 0,5 μm . Při zvětšení 20 000x ostřiva 40KN83 homogenizovaného v maltovinářské míchačce a vypáleného na 1550 $^{\circ}\text{C}$ můžeme vidět krystaly mullitu o délce 4 μm a šířce 0,5 μm .

Pórová struktura ostřiv



Obr. 45: Distribuce velikosti pórů ostřiv

Z naměřených výsledků vysokotlaké rtuťové porozimetrie vyplývá, že objem pórů v ostřivu klesá s rostoucí teplotou výpalu. Při teplotě výpalu 1250 $^{\circ}\text{C}$ můžeme pozorovat, že ostřiva na bázi kaolínu DS1 mají menší objem technologických pórů o velikosti 1 – 10 μm , než ostřiva na bázi kaolínu KN83. Zvýšení teploty výpalu na 1400 $^{\circ}\text{C}$ vede u ostřiv na bázi kaolínu DS1 k vysokému slinutí. V ostřivu převažují strukturální póry o velikosti 0,01 - 1 μm , technologické póry jsou zastoupeny pouze v malém objemu. Při porovnání vlivu technologického postupu na pórovou strukturu

můžeme pozorovat, že nejnižší hodnoty zdánlivé pórovitosti dosahuje ostřivo připravené v kolovém mísiči. Přibližně podobných výsledků dosahuje ostřivo připravené v maltovinářské míchačce. U obou technologických postupů přípravy převládají strukturální póry. U ostřiv připravených třetím technologickým postupem pozorujeme podobné uspořádání pórové struktury, kdy ostřiva obsahují 80 % pórů v oblasti 0,1 – 5 μm .

Závěr etapy III

Ve třetí etapě byl ověřován vliv procentuálního zastoupení surovin v jednotlivých recepturách, teploty výpalu, vlivu vlhkosti pracovní hmoty a způsobu mísení pracovní hmoty na fyzikální a mineralogické vlastnosti ostřiva

Na základě výsledků etapy III lze konstatovat, že vlhkost pracovní hmoty má vliv na snížení zdánlivé pórovitosti. Při překročení určité hranice vlhkosti již není při lisování vytlačován vzduch, ale přebytečné množství vody obsažené v pracovní hmotě. Vlivem tohoto jevu může docházet k opětovnému nárůstu zdánlivé pórovitosti. Při výrobě zkušebních těles bylo zjištěno, že z pracovní hmoty o vlhkosti 25 % již nelze z technologického hlediska vyrábět zkušební tělesa. Pro recepturu s obsahem kaolínu DS1 byla stanovena optimální vlhkost pracovní hmoty 12 %, a pro receptury s obsahem kaolínu KN83 vlhkost 14 %.

Procentuální zastoupení vstupních surovin má vliv na snížení zdánlivé pórovitosti a zvýšení objemové hmotnosti. Ostřiva s obsahem kaolínu DS1 dosahují nejnižší zdánlivé pórovitosti, zejména pak ostřiva vyrobená podle receptur 40DS a 50DS. Lze říci, že ostřiva s narůstajícím obsahem kaolínu DS1 dosahují nižší zdánlivé pórovitosti. Naopak narůstající obsah kaolínu KN83 v ostřivu zvyšuje zdánlivou pórovitost.

S narůstající teplotou výpalu dochází ke snížení zdánlivé pórovitosti, a zvýšení objemové hmotnosti. Pouze u ostřiv s obsahem kaolínu DS1 dochází při teplotě výpalu k poklesu objemové hmotnosti v porovnání s teplotou výpalu 1400 °C.

Při porovnání technologických postupů přípravy pracovní hmoty, se jeví jako nejvhodnější postup: sušení, mletí surovin a homogenizace v maltovinářské míchačce. Při tomto postupu došlo k rovnoměrnému rozprostření vlhkosti v pracovní hmotě. Ostřivo dosahuje nejhutnější struktury, tedy nejnižších hodnot zdánlivé pórovitosti.

Ostřiva na bázi kaolínu DS1 mají z mineralogického hlediska vyšší obsah

amorfní fáze. U hlinitokřemičitých ostřiv je důležitý obsah mullitu. Nejvyšší obsah mullitu se vyskytuje u ostřiva 40 DS již při teplotě výpalu 1400 °C a ostřiva 50 KN při teplotě výpalu 1550 °C.

Rozdíly v uspořádání pórové struktury jsou minimální u vyrobených ostřiv. S rostoucí teplotou výpalu dochází k celkovému úbytku pórů v ostřivech. U ostřiv připravených v kolovém mísiči a maltovinářské míchače převládají strukturální póry.

9 ETAPA IV – Ověření výroby vysocehlinitého ostřiva

Ve čtvrté etapě byly navrženy nové receptury pro výrobu vysocehlinitého mullitického ostřiva, kdy jako korekční surovina byl použit mullitový odprach MOTIM. Výpočet a návrh receptur je odvozen z třetí etapy. Z třetí etapy byly vybrány nejoptimálnější vlhkosti pracovní hmoty a optimální procentuální zastoupení vstupních surovin v recepturách. Ostřivo bylo připraveno technologickým postupem: sušení, mletí surovin a následná homogenizace v maltovinářské míchače. V rámci experimentu byl ověřován vliv vypalovací teploty na výsledné fyzikální a mineralogické vlastnosti ostřiv. Ostřiva byla podrobena rentgenové difrakční analýze, skenovací elektronové mikroskopii a rtuťové porozimetrii.

Nové receptury byly navrženy na základě zjištěných poznatků z III. etapy. U receptur byl zachován poměr procentuálního zastoupení vstupních surovin, s výjimkou receptur s obsahem kaolínu DS1. U receptur s kaolínem DS1 byl poměr procentuálního zastoupení vstupních surovin mírně upraven z důvodu dosažení požadované minimální hranice obsahu oxidu hlinitého v ostřivu.

Tab. 30: Chemické složení navržených receptur (F-jílovec FIA, D- kaolín DS1, K-kaolín KN83, M-Motim)

Receptura	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
53% F+32% D+15% M	50,20	45,10	1,48	1,16	0,22	0,21	1,46	0,17
44% F+40% D+16% M	50,09	45,16	1,43	1,06	0,23	0,21	1,68	0,15
64% F+24% K+12% M	50,25	45,74	1,45	1,50	0,21	0,18	0,48	0,19
54% F+34% K+12% M	50,21	45,96	1,35	1,47	0,22	0,16	0,45	0,19

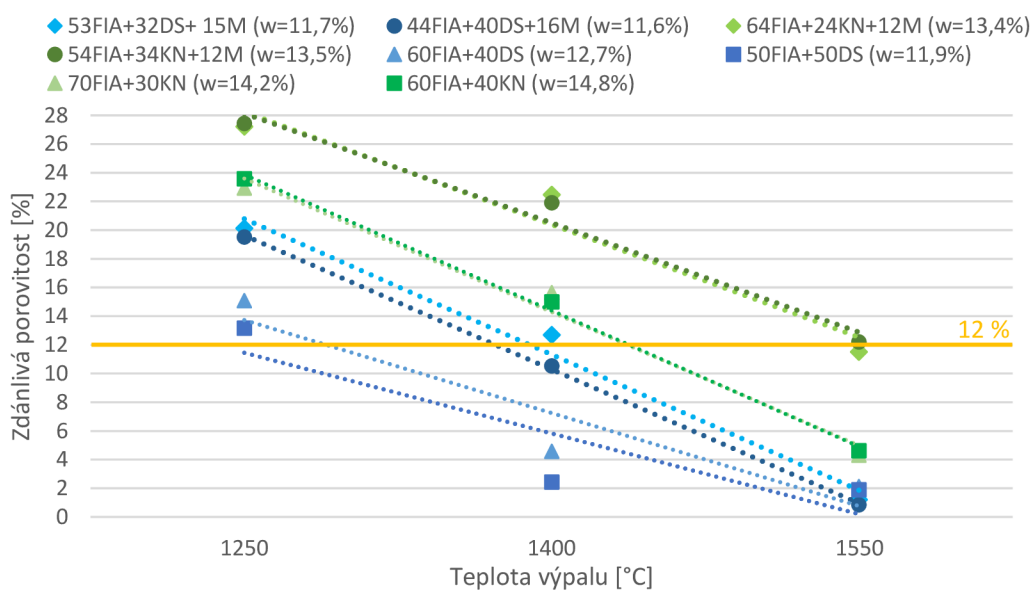
9.1 Vyhodnocení výsledků zkoušek

Naměřené hodnoty byly zaznamenány do tabulek a graficky vyhodnoceny. Sledován je vliv teploty výpalu a vlhkosti pracovní fyzikální a mineralogické vlastnosti ostřiva.

Tab. 31: Fyzikální parametry ostřív vypálených na teplotu 1250, 1400, 1400 TP a 1550 °C (průměrné hodnoty)

Receptura	W [%]	OH [kg/m ⁻³]	NV [%]	PZ [%]	ZH [kg/m ⁻³]	DP [%]	ZŽ [%]
Teplota výpalu 1250 °C							
53% F+32% D+15% M	11,7	2176	9,3	20,1	2723	-6,35	10,7
44% F+40% D+16% M	11,7	2191	8,9	19,5	2722	-6,33	10,3
64% F+24% K+12% M	13,6	2010	13,5	27,2	2761	-5,57	11,9
54% F+34% K+12% M	13,5	2010	13,5	27,2	2761	-5,57	11,9
Teplota výpalu 1400 °C							
53% F+32% D+15% M	11,8	2339	5,4	12,7	2678	-8,22	10,6
44% F+40% D+16% M	11,5	2378	4,4	10,5	2657	-8,58	10,2
64% F+24% K+12% M	12,7	2132	10,5	22,5	2749	-7,25	12,0
54% F+34% K+12% M	13,5	2148	10,2	21,9	2751	-7,79	12,1
Teplota výpalu 1400 °C - tunelová pec							
53% F+32% D+15% M	11,6	2219	8,5	18,8	2732	-6,81	10,7
44% F+40% D+16% M	11,6	2269	7,3	16,6	2720	-7,35	10,2
64% F+24% K+12% M	13,6	2056	12,5	25,7	2768	-6,25	12,0
54% F+34% K+12% M	13,6	2049	12,8	26,1	2774	-6,70	12,2
Teplota výpalu 1550 °C							
53% F+32% D+15% M	11,6	2452	0,5	1,2	2481	-9,39	10,7
44% F+40% D+16% M	11,5	2460	0,3	0,8	2480	-9,60	10,3
64% F+24% K+12% M	13,5	2343	4,9	11,5	2647	-9,63	12,0
54% F+34% K+12% M	13,4	2339	5,2	12,2	2664	-10,02	12,1

Legenda: W - vlhkost; OH – objemová hmotnost; NV – nasákavost; PZ – zdánlivá pórovitost; ZH – zdánlivá hustota, DP – smšnění pálením; ZŽ – ztráta žiháním



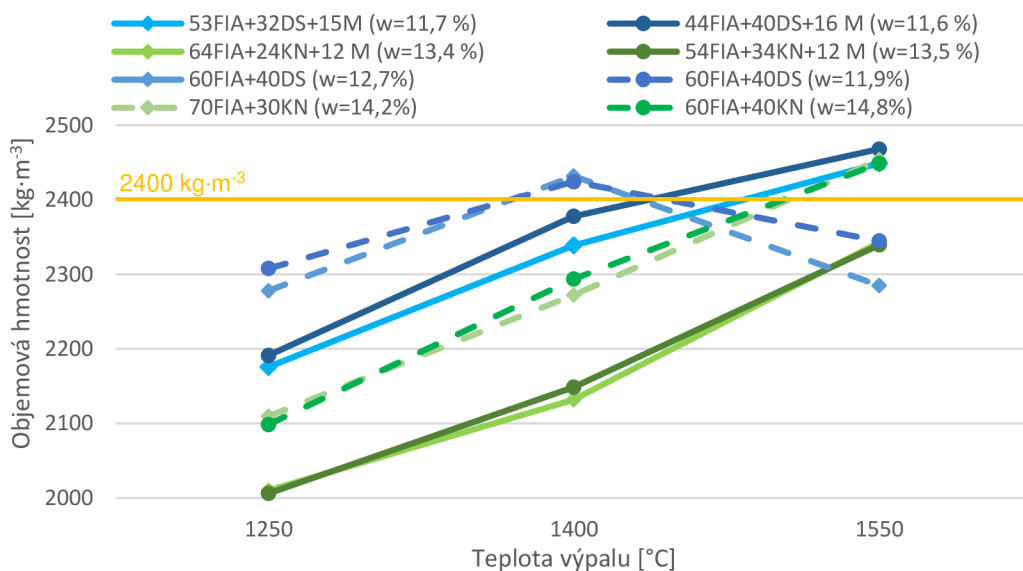
Obr. 46: Závislost zdánlivé pórovitosti na teplotě výpalu

Z grafického vyhodnocení závislosti zdánlivé pórovitosti na teplotě výpalu je patrné, že s narůstající teplotou výpalu dochází k poklesu zdánlivé pórovitosti. Nejnižší

průměrné zdánlivé pórovitosti 0,8 % dosahuje receptura 40DS při teplotě výpalu 1550 °C. Velmi nízké průměrné zdánlivé pórovitosti dosahuje také receptura 32 DS, a to 1,2 %.

Nejnižší průměrné zdánlivé pórovitosti u receptur s obsahem kaolínu KN83, dosahuje receptura 24 KN – průměrná zdánlivá pórovitost 11,5 %. Při porovnání receptur je patrné, že složení receptur, množství a druh kaolínu má patrný vliv na výslednou zdánlivou pórovitost. Kaolín DS1 má velmi pozitivní vliv na snížení zdánlivé pórovitosti. Zdánlivá pórovitost receptur s obsahem KN83 vychází o cca. 10,5 % vyšší, oproti recepturám s obsahem DS1.

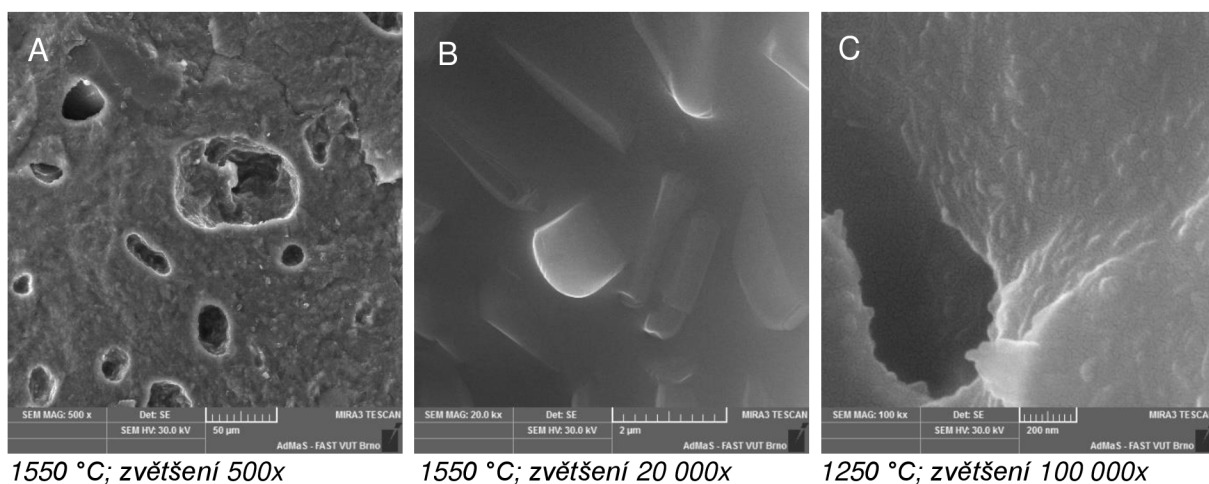
V grafickém porovnání můžeme pozorovat vliv přídavku mullitového odprachu Motim. Přídavek mullitového odprachu má za následek zvýšení zdánlivé pórovitosti u všech receptur a při všech teplotách výpalu. Výjimku tvoří receptury obsahující kaolín DS1 při teplotě výpalu 1550 °C. U receptur 32DS a 40 DS došlo po přídavku mullitového odprachu Motim k poklesu zdánlivé pórovitosti o cca. 1 %. U receptur s obsahem kaolínu KN83 došlo po přídavku Motimu při teplotě výpalu 1550 °C k průměrnému nárůstu zdánlivé pórovitosti o 7,4 %. K nejvýraznějšímu nárůstu zdánlivé pórovitosti dochází při teplotě 1400 °C.



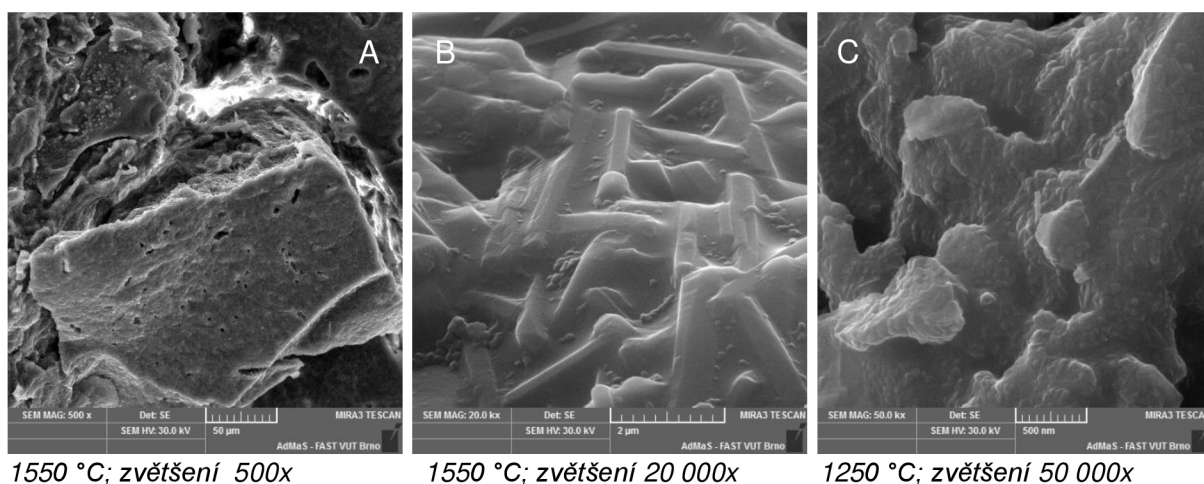
Obr. 47: Závislost objemové hmotnosti na teplotě výpalu

S narůstající teplotou výpalu dochází k nárůstu objemové hmotnosti. Přídavek Motimu má za následek zvýšení objemové hmotnosti u receptur s obsahem kaolínu DS1. U receptur s obsahem kaolínu KN83 dochází naopak k poklesu objemové hmotnosti vlivem přídavku Motimu.

9.2 Vnitřní struktura ostřiv



Obr. 48: SEM analýza ostřiva 32 DS vypáleného na 1250 a 1550 °C



Obr. 49: SEM analýza ostřiva 34 KN vypáleného na 1250 a 1550 °C

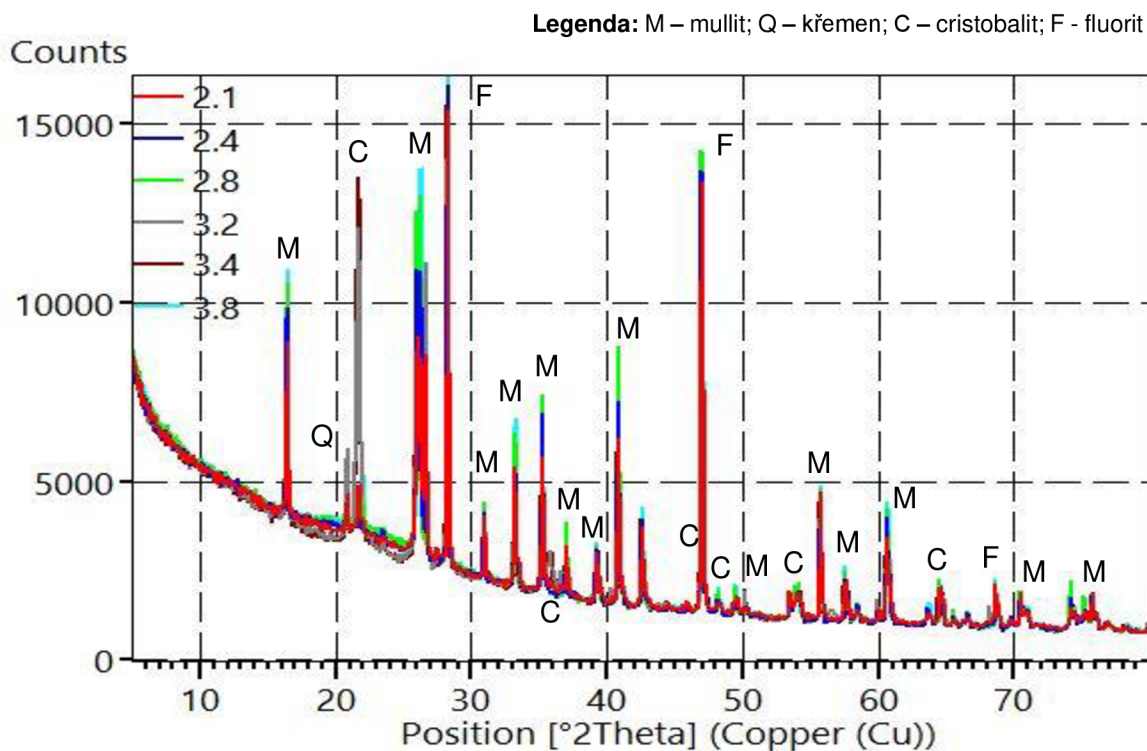
Při porovnání obrázků SEM analýzy ostřiv vypálených na 1550 °C můžeme pozorovat při zvětšení 500x pórovou strukturu v případě ostřiva 32 DS. Struktura povrchu je hladká s viditelnými otevřenými a uzavřenými póry. Průměr pórů se pohybuje od 10 μm do 80 μm . U ostřiva 34 KN můžeme vidět hrubou strukturu povrchu s malým množstvím otevřených pórů. Lze také pozorovat zrno Motimu, které je obaleno vzniklým porézním matrixem.

Při zvětšení 20 000x můžeme v případě ostřiva 32 DS pozorovat krystaly mullitu, které mají při teplotě výpalu 1550 °C délku 5 μm a šířku 1,3 μm . U ostřiva 34 KN můžeme pozorovat vzniklé krystaly mullitu v nataveném povrchu. Krystaly mullitu mají délku 3,5 μm a šířku 0,25 μm .

Při porovnání obrázků 48 B a 48 C můžeme pozorovat zvětšení krystalů při zvýšení teploty z 1250 na 1550 °C. Na obrázku 49 C ostřiva vypáleného na 1250 °C

můžeme pozorovat destičky kaolinitu, na kterých rostou malé krystaly mullitu. Při zvýšení teploty výpalu na 1550 °C (obrázek 49 B) můžeme pozorovat již velké všesměrně orientované krystaly mullitu.

9.3 Mineralogické složení



Obr. 50: Mineralogické složení porovnávaných ostřiv (2.1 – 40DS 1250 °C; 2.4 – 40DS 1400 °C; 2.8 – 40DS 1550 °C; 3.2 – 24KN 1250 °C; 3.4 – 24KN 1400 °C; 3.8 – 24KN 1550 °C)

Pro porovnání mineralogického složení ostřiv byly zvoleny nejvhodnější receptury ostřiv s obsahem kaolínu DS1 a KN83. Z difraktogramu na obrázku 50 je patrný převládající obsah mullitu, který je doprovázen cristobalitem a křemenem. S rostoucí teplotou výpalu nedochází k výrazné změně obsahu mullitu v ostřivech. Ostřiva s obsahem kaolínu KN83 obsahují o 5,2 % více mullitu než ostřiva s obsahem kaolínu DS1. S narůstající teplotou výpalu dochází k poklesu obsahu minerálu cristobalitu u ostřiv s obsahem kaolínu KN83. Dále s narůstající teplotou výpalu dochází k poklesu obsahu křemene v obou typech ostřiv, kdy při teplotě výpalu 1550 °C se ve vzorku již nevyskytuje. U ostřiv s obsahem kaolínu DS1 dochází s narůstající teplotou výpalu k mírnému nárůstu obsahu skelné fáze, naopak u ostřiv s obsahem kaolínu KN83 je tento nárůst vyšší. Avšak při teplotě 1550 °C obsahují ostřiva s kaolínem KN83 méně skelné fáze a více mullitu než ostřiva s kaolínem DS1. Procentuální zastoupení jednotlivých minerálů je uvedeno v tabulce níže.

Tab. 32: Procentuální zastoupení identifikovaných minerálů v ostřivech (DS – kaolín DS1; KN – kaolín KN83)

Minerál	Mullit	Křemen	Cristobalit	Amorfní fáze
Teplota výpalu	[%]	[%]	[%]	[%]
1250 °C DS	68,0	3,1	1,2	27,8
1400 °C DS	68,4	3,2	1,3	27,3
1550 °C DS	67,9	0,7	0,7	30,7
1250 °C KN	71,6	7,7	20,7	0,0
1400 °C KN	73,4	6,6	14,8	5,2
1550 °C KN	73,1	0,0	1,5	25,4

Závěr etapy IV

Z dosažených výsledků vyplývá, že ostřiva na bázi hlinitokřemičitanů s obsahem Al_2O_3 vyšším než 45 % lze vyrábět. Pro dosažení požadované minimální pórovitosti pod 12 % a objemové hmotnosti nad $2400 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ je potřebná teplota výpalu 1550 °C. Při této teplotě výpalu dosahují ostřiva s obsahem kaolínu DS1 zdánlivé pórovitosti pod 2 % a objemové hmotnosti nad $2450 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Při teplotě výpalu 1400 °C dosahují ostřiva s obsahem 40 % kaolínu DS1 zdánlivé pórovitosti 10,5 %, s objemovou hmotností $2378 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Avšak obsah Al_2O_3 je v těchto recepturách hraniční. Ostřiva s obsahem kaolínu KN83 dosahují hraničních hodnot zdánlivé pórovitosti, ale nesplňují podmínku minimální objemové hmotnosti $2400 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Ostřiva s obsahem 24 % kaolínu KN83 dosahují hodnot zdánlivé pórovitosti 11,5 % s objemovou hmotností $2343 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ při teplotě výpalu 1550 °C.

Z mineralogického hlediska obsahují ostřiva s obsahem kaolínu KN83 vyšší obsah mullitu a menší obsah skelné fáze oproti ostřivům s obsahem kaolínu DS1. Pro hlinitokřemičitá ostřiva je obsah mullitu velmi důležitý.

ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývá šamotovými ostřivy se zvýšeným obsahem oxidu hlinitého a vhodnými surovinami pro jejich přípravu. Práce navazuje na dosavadní poznatky diplomových a bakalářských prací zabývajících se vývojem vysocehlinitého ostřiva s obsahem Al_2O_3 vyšším než 45 %.

V teoretické části diplomové práce byl popsán minerál mullit, jeho vlastnosti a struktura. Byly charakterizovány jílové a kaolinitické suroviny, a suroviny s vysokým obsahem Al_2O_3 , které je možné využít při přípravě ostřiva se zvýšeným obsahem oxidu hlinitého. V práci byla provedena rešerše dosavadních výsledků a zkušeností se zpracováním jemných odpadních podílů jílovce W super a FIA.

Experimentální část práce byla rozdělena do čtyř etap.

V první etapě byl ověřen vliv granulometrického složení na pórovou strukturu vypáleného ostřiva (str. 31-36). V druhé etapě byl ověřován vliv granulometrického složení na nových recepturách s využitím kaolínu DS1 a KN83 (str. 37-40). Ve třetí etapě byly experimentálně ověřeny receptury z jílových a kaolinitických surovin různého procentuálního zastoupení, vlhkosti pracovní hmoty a byl posuzován vliv způsobu mísení pracovní hmoty (str. 40-67). Ve čtvrté etapě byla ověřena možnost výroby ostřiva se zvýšeným obsahem oxidu hlinitého dle navržených receptur (str. 67-72).

Granulometrické složení jílovce FIA nemá téměř žádný vliv na zlepšení fyzikálních vlastností ostřiv, avšak ukázalo se, že pracovní hmota by měla obsahovat frakci 4-8 mm k docílení hutné struktury. Přídavek modifikační přísady kyseliny fosforečné má nepatrný vliv na snížení zdánlivé pórovitosti (str. 36).

Kombinace jílovce FIA s kaolinitickými surovinami má pozitivní vliv na výsledné fyzikální vlastnosti ostřiv. (str. 39-40)

Vlhkost pracovní hmoty má vliv na zlepšení výsledných vlastností ostřiv. Pro receptury s obsahem kaolínu DS1 byla optimální vlhkost pracovní hmoty stanovena na 12 %, a pro receptury s obsahem kaolínu KN83 byla optimální vlhkost stanovena na 14 %. Obsah kaolínu DS1 a KN83 v ostřivu má pozitivní vliv na zlepšení fyzikálních vlastností páleného ostřiva. Nejvhodnější technologický postup přípravy pracovní hmoty je míchání za sucha mletých surovin. Při tomto postupu došlo k rovnoměrnému rozprostření vlhkosti v pracovní hmotě a ostřivo je hutné,

tedy s velmi nízkou zdánlivou pórovitostí. (str. 66-67)

Ostřiva na bázi hlinitokřemičitanů (ČSN EN ISO 10081-1) s objemovou hmotností nad $2400 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, zdánlivou pórovitostí do 12 % a s minimálním obsahem Al_2O_3 45 % lze z daných surovin úspěšně vyrábět. Ostřiva s obsahem kaolínu DS1 je možné úspěšně vyrábět již při teplotě $1400 \text{ }^\circ\text{C}$. Ostřiva s obsahem kaolínu KN83 je možné vyrábět při teplotě výpalu $1550 \text{ }^\circ\text{C}$

Z hlediska fyzikálních vlastností dosahují ostřiva s obsahem kaolínu DS1 lepších užitných vlastností než ostřiva s obsahem kaolínu KN83. Ostřiva s kaolínem DS1 obsahují vyšší množství skelné fáze na úkor mullitu, oproti tomu ostřiva s kaolínem KN83 obsahují vyšší množství mullitu, který je pro hlinitokřemičitá ostřiva důležitý. Z hlediska morfologie obsahuje ostřivo s obsahem kaolínu DS1 větší krystaly mullitu. (str. 72)

Do budoucna by bylo vhodné ostřiva s obsahem kaolínu KN83 modifikovat vhodnou přísadou, například tripolyfosfátem sodným, jehož pozitivní působení na kaolín KN83 již bylo stanoveno v předchozí práci [29]. Ostřiva s obsahem kaolínu DS1 by bylo vhodné odzkoušet s vyšší dávkou korekční suroviny Motim.

Diplomová práce ukázala možnosti, jak efektivně využít podsítné frakce jílovce FIA v kombinaci s kaolínem KN a DS. Byly navrženy a ověřeny nové receptury, které splnily zadání diplomové práce a které se jeví jako perspektivní také pro průmyslovou výrobu. Výstupy diplomové práce mohou přispět k ekonomickému i ekologickému využití přírodního materiálu, který doposud leží nevyužívaný na haldách

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] GREGEROVÁ, Miroslava, Václav VÁVRA a Bohuslav FOJT. *Mikroskopie horninotvorných a technických minerálů*. Brno: Moravské zemské muzeum, 2002. ISBN isbn80-7028-195-2.
- [2] SCHNEIDER, Hartmut, Reinhard X. FISCHER, Jürgen SCHREUER a D. J. GREEN. *Mullite: Crystal Structure and Related Properties*. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2015, 98(10), 2948-2967 [cit. 2019-10-14]. DOI: 10.1111/jace.13817. ISSN 00027820. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/jace.13817>
- [3] ANGGONO, Juliana. *Mullite Ceramics: Its Properties, Structure, and Synthesis*. *Jurnalmesin*. [Online] [Cit. 2019-10-16] Dostupné z: <http://jurnalmesin.petra.ac.id/index.php/mes/article/viewFile/16301/16293>.
- [4] MAZZA, Daniele, Silvia RONCHETTI a Alberto COSTANZO. *Atomistic simulations on mullite $Al_2(AI_2+2xSi_2-2x)O_{10-x}$ in a variable range of composition*. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2008, 367-370 [cit. 2019-10-21]. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.003. ISSN 09552219. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S095522190700266X>
- [5] SCHNEIDER, H. a Sridhar KOMARNENI. *Mullite* [online]. Weinheim: Wiley-VCH & Co., c2005 [cit. 2019-11-8]. ISBN 978-3-527-30974-0.
- [6] OKADA, KIYOSHI a NOZOMU OTSUKA. *Characterization of the Spinel Phase from $SiO_2-Al_2O_3$ Xerogels and the Formation Process of Mullite*. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 1986, 652-656 [cit. 2019-10-26]. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1986.tb07466.x. ISSN 0002-7820. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.1986.tb07466.x>
- [7] ANGEL, R. J. a C. T. PREWITT. *The incommensurate structure of mullite by Patterson synthesis*. *Acta Crystallographica Section B Structural Science* [online]. 1987, 116-126 [cit. 2019-11-3]. DOI: 10.1107/S0108768187098185. ISSN 0108-7681. Dostupné z: <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0108768187098185>
- [8] SOKOLÁŘ, Radomír. *Žárovzdorné jíly v ČR a metodika posuzování jejich vlastností*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2012. ISBN isbn978-80-7204-817-5.
- [9] Odborná zpráva o postupu prací a dosažených výsledcích za rok 2017: *Výroba mullitových ostřív v šachtové peci*. Technologická agentura České republiky. P-D Refractories CZ a Ing. Lukáš Tvrdík, Ph.D., 2017.
- [10] KOVÁŘ, Pavel, Karel LANG, Lukáš TVRDÍK, Lucie KERŠNEROVÁ, Dalibor VŠIANSKÝ a Lenka NEVŘIVOVÁ. *Mullitická ostřiva vstupní suroviny, výroba a jejich vlastnosti*. [Online]

- [11] MARTINEC, Lukáš. *Aplikace vybraných minerálních plniv v biorozložitelných kompozitních materiálech*. Plzeň, 2013. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni - fakulta strojní. Vedoucí práce Doc. Ing. Petr Duchek, CSc.
- [12] Sedlecký kaolín [online]. [cit. 2019-10-18]. Dostupné z: <http://www.sedlecky-kaolin.cz/produkty/plavene-kaoliny-a-sedlec-ia>
- [13] ZEMÁNEK, David. *Výroba žárovzdorného ostřiva v šachtových pecích* [online]. Brno, 2017 [cit. 2019-11-24]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/68685>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta stavební. Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Lenka Nevřivová.
- [14] *MOTIM Electrocorundum Ltd.* [online]. [cit. 2019-11-18]. Dostupné z: <http://www.motim.hu/sites/motim.hu/files/E-WFM.pdf>
- [15] VLČEK, Jozef a Hana OVČAČÍKOVÁ. *Keramické materiály pro energetické procesy* [online]. 2018 [cit. 2019-12-8]. Dostupné z: http://katedry.fmfi.vsb.cz/Opory_FMFI/635/635-Ker_materialy_pro_energeticke_procesy.pdf.
- [16] ŠVEC, Jiří. *Fosfátová pojiva v žárovzdorné aplikaci*. Brno, 2015. Dostupné také z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=111582. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Prof. Ing. JAROMÍR HAVLICA, DrSc.
- [17] GREENWOOD, N. N. a A. EARNSHAW. *Chemistry of the elements*. 2nd ed. Boston: Butterworth-Heinemann, c1997. ISBN isbn0750633654
- [18] OVČAČÍK, Filip a Hana OVČAČÍKOVÁ. *Technology of refractory materials and heat insulating materials* [online]. Ostrava: Vysoká škola Báňská – Technická univerzita Ostrava, 2015 [cit. 2019-11-13]. Dostupné z: http://katedry.fmfi.vsb.cz/Opory_FMFI_ENG/TEaCM/Refractory%20and%20Thermal%20Insulating%20Ceramics%20Materials.pdf
- [19] ŠPÁTA, Tomáš. *Analýza deformací korundových výrobků v závislosti na zelené hustotě výlisku, poloze výpalu, tvaru výrobku a šarži materiálu*. Liberec, 2009. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci. Vedoucí práce Dr. Ing. Daniel Šída.
- [20] Alteo. [cit. 2019-11-14]. Dostupné z: <https://www.alteo-alumina.com/en/refractory/> [Online]
- [21] WU, Jian Feng, Hao CHENG, Xiao Hong XU a Teng Fei DENG. Effect of Sintering Aids on the Densification of Andalusite Ceramics. *Advanced Materials Research* [online]. 2013, 842, 78-82 [cit. 2019-06-20]. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.842.78. ISSN 1662-8985. Dostupné z: <https://www.scientific.net/AMR.842.78>

- [22] FRULLI, Danilo. *Production and Properties of Refractory Raw Materials*. [Online] [cit. 2019-11-16] Dostupné z: <https://imerys-refractoryminerals.com/wp-content/uploads/RWF-09-2016-Production-and-Properties-of-Refractory-Raw-Materials-Based-on-Andalusite-and-Mullite.pdf>.
- [23] *Imerys Refractory Minerals* [online]. [cit. 2019-11-14]. Dostupné z: <https://imerys-refractoryminerals.com/wp-content/uploads/2014/09/Kerphalite-Foundry-Coatings.pdf>
- [24] *Kyanite Mining Corporation* [online]. [cit. 2019-06-16]. Dostupné z: <https://kyanite.com/products>
- [25] *Kyanite Mining Corporation: Virginia mullite* [online]. [cit. 2019-11-18]. Dostupné z: <https://img1.wsimg.com/blobby/go/ebb7581e-dbb3-43bf-8e6d-1530f95e5b72/downloads/Mullite%20Specification%20Sheet%2042015.pdf?ver=1569313923030>
- [26] *MAL Magyar Aluminium: ALO EX 30* [online]. [cit. 2019-09-11]. Dostupné z: <http://english.mal.hu/engine.aspx?page=termekeink>
- [27] *Nabaltec* [online]. [cit. 2019-10-14]. Dostupné z: <https://nabaltec.de/en/products/aluminum-oxide/>
- [28] MEZULIANÍK, Tomáš. *Hutná mullitová ostřiva* [online]. Brno, 2018 [cit. 2019-11-24]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/84435>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta stavební. Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Lenka Nevřivová.
- [29] ZEMÁNEK, David. *Žárovzdorné ostřivo se zvýšeným obsahem mullitu* [online]. Brno, 2019 [cit. 2019-12-18]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/137908>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta stavební. Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Lenka Nevřivová, Ph.D
- [30] NEVRIVOVA, L. Raw materials for mullite grog manufacturing. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* [online]. 2018, [cit. 2019-12-18]. DOI: 10.1088/1757-899X/385/1/012038. ISSN 1757-8981. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/1757-899X/385/i=1/a=012038?key=crossref.759894cb01c2798f83092b757c4aead2>
- [31] KONEČNÝ, Martin. *Technologické možnosti využití odpadních jílovců pro výrobu páleného žárovzdorného ostřiva v šachtových pecích* [online]. Brno, 2017 [cit. 2019-11-24]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/64431>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta stavební. Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Lenka Nevřivová.

[32] ČSN EN 993-1 *Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné. Část 1: Stanovení objemové hmotnosti, zdánlivé pórovitosti a skutečné pórovitosti.* Český normalizační institut, 1996.

[33] KLÁTIL, Michal. *Vlastnosti rentgenového záření a jejich využití* [online]. Hradec Králové, 2017 [cit. 2019-12-18]. Dostupné z: <https://theses.cz/id/01ov3m/STAG89681.pdf>. Diplomová práce. Univerzita Hradec Králové, Přírodovědecká fakulta - Katedra fyziky. Vedoucí práce RNDr. Daniel Jezbera.

[34] DUDÁK, Michal a Marek VÁCLAVÍK. *Rtuťová porozimetrie* [online]. [cit. 2019-12-18]. Dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/RP.pdf?redirected>.

[35] KUBÍNEK, Roman, Klára ŠAFÁŘOVÁ a Milan VŮJTEK. *Elektronová mikroskopie.* Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2011. ISBN ISBN 978-80-244-2739-3.

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Krystaly mullitu (zvětšení 160 000x).....	3
Obr. 2: Schéma prostorové skupiny Pbam mullitu	4
Obr. 3: Množství začlenění přechodového kovu do mullitu v závislosti na poloměru kationtů [2]	5
Obr. 4: Přeměna kaolinitu na mullit při výpalu [3]	8
Obr. 5: Schématické mikrostrukturální modely mullitu připravené různými metodami (A) míchání solí (B) složené částice (C) hydolýza alkoxidů (D) míchání jílových minerálů s oxidy hlinitými (E) koprecipitace (F) sprejová pyrolýza [3]	8
Obr. 6: Slinovací mechanismy mullitu [3]	10
Obr. 7: Mullitový odprach MOTIM	15
Obr. 8: SEM snímky různých druhů reaktivního oxidu hlinitého [20].....	16
Obr. 9: Primární a sekundární mullitizace	17
Obr. 10: Morfologie kaolinitu A) Jílovec W super stáří 0,5 let B) Jílovec W super stáří 5 let C) Jílovec W super stáří 10-15 let [30].....	21
Obr. 11: Vývojový diagram metodiky práce	26
Obr. 12: Schéma Braggovy difrakce [33].....	28
Obr. 13: Zastoupení jednotlivých frakcí jílu FIA	31
Obr. 14: Vzhled vzorků po odlisování.....	32
Obr. 15: Závislost zdánlivé pórovitosti na teplotě výpalu	33
Obr. 16: Závislost zdánlivé pórovitosti na teplotě výpalu	35
Obr. 17: Závislost objemové hmotnosti na teplotě výpalu	35
Obr. 18: SEM analýza ostřiva z jílovce FIA s úpravou granulometrického složení.....	36
Obr. 19: Závislost zdánlivé pórovitosti na teplotě výpalu	38
Obr. 20: Závislost objemové hmotnosti na teplotě výpalu	39
Obr. 21: Vzhled vzorků vypálených při teplotě 1550 °C.....	41
Obr. 22: Závislost zdánlivé pórovitosti na teplotě výpalu	44
Obr. 23: Závislost objemové hmotnosti na teplotě výpalu	45

Obr. 24: Závislost zdánlivé pórovitosti na teplotě výpalu	49
Obr. 25: Závislost objemové hmotnosti na teplotě výpalu	50
Obr. 26: Závislost zdánlivé pórovitosti na teplotě výpalu	52
Obr. 27: Závislost zdánlivé pórovitosti na teplotě výpalu	53
Obr. 28: SEM analýza ostřiva 40DS1 vypáleného na 1250 °C	54
Obr. 29: SEM analýza ostřiva 40DS1 vypáleného na 1400 °C	54
Obr. 30: SEM analýza ostřiva 40DS1 vypáleného na 1550 °C	55
Obr. 31: SEM analýza ostřiva 40KN83 vypáleného na 1250 °C	55
Obr. 32: SEM analýza ostřiva 40KN83 vypáleného na 1400 °C	56
Obr. 33: SEM analýza ostřiva 40KN83 vypáleného na 1550 °C	56
Obr. 34: Mineralogické složení ostřiva 40DS	57
Obr. 35: Mineralogické složení ostřiva 50DS	58
Obr. 36: Mineralogické složení ostřiva 40KN	59
Obr. 37: Mineralogické složení ostřiva 50KN	60
Obr. 38: Procentuální zastoupení minerálů v ostřivu v závislosti na teplotě výpalu	61
Obr. 39: Závislost zdánlivé pórovitosti na vlhkosti pracovní hmoty	62
Obr. 40: Mineralogické složení porovnávaných ostřiv při teplotě výpalu 1550 °C (225 – 40 DS kolový mísič; 245 – 40 DS maltovinářská míchačka; 526 – 40 KN kolový mísič; 545 – 40 KN maltovinářská míchačka)	62
Obr. 41: SEM analýza ostřiva 40DS1 homogenizovaného v kolovém mísiči a vypáleného na 1550 °C	63
Obr. 42: SEM analýza ostřiva 40DS1 homogenizovaného v maltovinářské míchačce a vypáleného na 1550 °C	63
Obr. 43: SEM analýza ostřiva 40KN83 homogenizovaného v kolovém mísiči a vypáleného na 1550 °C	64
Obr. 44: SEM analýza ostřiva 40KN83 homogenizovaného v maltovinářské míchačce a vypáleného na 1550 °C	64
Obr. 45: Distribuce velikosti pórů ostřiv	65
Obr. 46: Závislost zdánlivé pórovitosti na teplotě výpalu	68
Obr. 47: Závislost objemové hmotnosti na teplotě výpalu	69
Obr. 48: SEM analýza ostřiva 32 DS vypáleného na 1550 °C	70
Obr. 49: SEM analýza ostřiva 34 KN vypáleného na 1550 °C	70
Obr. 50: Mineralogické složení porovnávaných ostřiv (2.1 – 40DS 1250 °C; 2.4 – 40DS 1400 °C; 2.8 – 40DS 1550 °C; 3.2 – 24KN 1250 °C; 3.4 – 24KN 1400 °C; 3.8 – 24KN 1550 °C).	71

SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Vlastnosti mullitu ve srovnání s jinými vysokoteplotními oxidy [2].....	3
Tab. 2: Chemické složení tuzemských a zahraničních kaolinitických surovin [9].....	11
Tab. 3: Chemické složení mullitového odprachu MOTIM [14]	15
Tab. 4: Chemické složení a fyzikální vlastnosti reaktivního oxidu hlinitého [20].....	17
Tab. 5: Chemické složení andalusitu [23].....	18
Tab. 6: Chemické složení kyanitu [24]	18
Tab. 7: Chemické složení Virginia mullitu [25].....	19
Tab. 8: Chemické složení posuzovaných receptur	20
Tab. 9: Chemické složení posuzovaných receptur	21
Tab. 10: Chemické složení posuzovaných receptur (M – Motim)	22
Tab. 11: Zastoupení frakcí navržených receptur pomocí výpočtu dle Fullera	31
Tab. 12: Fyzikální parametry ostřiv vypálených na teplotu 1250, 1400 a 1550 °C (průměrné hodnoty).....	32
Tab. 13: Fyzikální parametry ostřiv vypálených na teplotu 1250 (průměrné hodnoty):	33
Tab. 14: Fyzikální parametry ostřiv vypálených na teplotu 1400 a 1550 °C (průměrné hodnoty)	34
Tab. 15: Fyzikální parametry ostřiv vypálených na teplotu 1250 °C (průměrné hodnoty)	37
Tab. 16: Fyzikální parametry ostřiv vypálených na teplotu 1400 a 1550 °C (průměrné hodnoty)	38
Tab. 17: Fyzikální parametry ostřiv vypálených na teplotu 1250 a 1400 °C (průměrné hodnoty)	42
Tab. 18: Fyzikální parametry ostřiv vypálených na teplotu TP 1400 a 1550 °C (průměrné hodnoty).....	43
Tab. 19: Fyzikální parametry ostřiv vypálených na teplotu 1250 °C (průměrné hodnoty)	46
Tab. 20: Fyzikální parametry ostřiv vypálených na teplotu 1400 °C (průměrné hodnoty)	47
Tab. 21: Fyzikální parametry ostřiv vypálených na teplotu 1550 °C (průměrné hodnoty)	48
Tab. 22: Fyzikální parametry ostřiv vypálených na teplotu TP 1400 °C (průměrné hodnoty)	49
Tab. 23: Fyzikální parametry ostřiv vypálených na teplotu 1250 a 1400 °C (průměrné hodnoty)	51
Tab. 24: Fyzikální parametry ostřiv vypálených na teplotu 1550 °C (průměrné hodnoty)	52
Tab. 25: Procentuální zastoupení identifikovaných minerálů v ostřivu 40DS.....	57
Tab. 26: Procentuální zastoupení identifikovaných minerálů v ostřivu 40DS.....	58
Tab. 27: Procentuální zastoupení identifikovaných minerálů v ostřivu 40KN.....	59
Tab. 28: Procentuální zastoupení identifikovaných minerálů v ostřivu 50KN.....	60
Tab. 29: Procentuální zastoupení identifikovaných minerálů v ostřivech připravených odlišným technologickým způsobem přípravy (KM – kolový mísič; MM – maltovinářská míchačka)....	63
Tab. 30: Chemické složení navržených receptur (F-jilovec FIA, D- kaolín DS1, K-kaolín KN83, M-Motim)	67
Tab. 31: Fyzikální parametry ostřiv vypálených na teplotu 1250, 1400, 1400 TP a 1550 °C (průměrné hodnoty)	68
Tab. 32: Procentuální zastoupení identifikovaných minerálů v ostřivech (DS – kaolín DS1; KN – kaolín KN83)	72