



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

**VÝVOJ VYSOKOHODNOTNÉHO
PÓROBETONU PŘI VYUŽITÍ
ALTERNATIVNÍCH ZDROJŮ**
DEVELOPMENT OF HIGH QUALITY AUTOCLAVED AERATED CONCRETE
USING ALTERNATIVE RESOURCES
DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. Patrik Kostura

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

**prof. Ing. ROSTISLAV DROCHYTKA,
CSc., MBA**

BRNO 2019



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. Patrik Kostura
Název	Vývoj vysokohodnotného pórobetonu při využití alternativních zdrojů
Vedoucí práce	prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Datum zadání	31. 3. 2018
Datum odevzdání	11. 1. 2019

V Brně dne 31. 3. 2018

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

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

PODKLADY A LITERATURA

Fečko, P. et al.: Popílky. VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2003

Drochytka, R. et al.: Pórobeton. Brno: VUTIUM, 1999

Taylor H.F.W., Cement chemistry, 2nd edition, Thomas Telford edition, 1997

Lach, V., Daňková, M.: Mikrostruktura stavebních látek, VUT v Brně, 1991

KOPECKÝ, F. Možnosti využití odpadních slévárenských písků. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. 75s.

Výzkumné zprávy a protokoly ústavu THD, příspěvky ze sborníků konferencí, odborné články, časopisy, normy.

ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ

Cílem diplomové práce je výzkum a vývoj nového vysokohodnotného pórobetonu třídy P6 s důrazem na nalezení optimálních zdrojů křemičitých složek nejen formou výběru vhodného typu křemičitého písku, ale především vhodné náhrady druhotnou surovinou. Dílčím cílem je ověření vlivu zrnitosti křemičitých složek na konečné vlastnosti pórobetonu.

1. Teoretická část bude věnována současnému stavu problematiky autoklávovaných pórobetonů vyšších pevnostních tříd při zachování nízké objemové hmotnosti.
2. Další část studia teoretických podkladů bude věnována křemičitém složkám jak s pohledu výběru vhodných typů, tak z pohledu jejich zrnitosti.
3. V experimentální části budou nejprve analyzovány vhodné primární a sekundární složky následně vyvíjené hmoty.
4. Dále bude pozornost zaměřena na ověření vlivu typu křemičitého písku na fyzikálně-mechanické parametry pórobetonu.
5. Následující část bude zaměřena na ověření vlivu substituce křemičité složky možnou druhotnou surovinou.
6. Současně bude řešena otázka vlivu zrnitosti křemičitých složek na strukturu a vlastnosti autoklávovaného pórobetonu.
7. V závěru bude provedeno souhrnné zhodnocení dosažených výsledků a vybrána finální varianta.

STRUKTURA DIPLOMOVÉ PRÁCE

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

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

prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Vedoucí diplomové práce

ABSTRAKT

S rostoucím trendem výstavby souběžně roste i poptávka po stavebních materiálech. Pórobeton je ve stavebnictví hojně používaný, čímž vzniká snaha zlevnit výrobu a zároveň šetřit životní prostředí. Cílem této práce je za pomoci alternativních surovin jako náhrady křemičitého písku vyvinout vysokohodnotný pórobeton. Jako možná náhrada byly vybrány: vyzdívka Silica, slévárenský písek a šamotové valounky. Sledoval se vliv dvou klíčových parametrů – měrný povrch (130, 240 a 350 m²·kg⁻¹) a množství náhrady křemičitého písku (10, 30 a 50 %). Byly testovány dva režimy autoklávování (7 a 12 hodin izotermické výdrže na teplotě 190 °C).

Na základě fyzikálně-mechanických a mineralogických vlastností, určených na pórobetonových kompozitech, byl vybrán ideální měrný povrch 240 m²·kg⁻¹ a určena doba izotermické výdrže 7 h (teplota 190 °C, tlak 1,4 MPa).

Z optimálních záměsí byly za pomoci Al- prášku vytvořeny vzorky s makropórovitou strukturou. Na vzorcích se následně stanovily fyzikálně-mechanické vlastnosti a mikrostrukturální rozbor (XRD, SEM). Jako ideální byly vybrány receptury s 50% náhradou písku šamotovými valounky a 10% náhradou slévárenského písku. Důvodem byla o 10 % vyšší pevnost v tlaku a také nárůst koeficientu konstruktivnosti oproti referenčnímu vzorku.

KLÍČOVÁ SLOVA

Měrný povrch, pórobeton, šamotové valounky, vyzdívka Silica, slévárenský písek, tobermorit, izotermická výdrž, křemičitý písek, Al-prášek, alternativní surovina

ABSTRACT

With the growing trend of construction, the demand for building materials is growing steadily. Porous concrete is widely used in the building industry, that makes efforts to discount production and simultaneously save the environment. The aim of this thesis is to develop high-quality porous concrete by using alternative raw materials as a substitute for silicate sand. As a possible substitute were chosen: Silica masonry, foundry sand and fireclay boulders. The influence of two key parameters - the specific surface (130, 240 and 350 m²·kg⁻¹) and the amount of silica sand substitution (10, 30 and 50 %) were monitored. Two autoclaving modes (7 and 12 hours of isothermal durations at 190 °C) were tested.

Based on the physico-mechanical and mineralogical characteristics of the porous concrete composites was chosen the ideal surface area of $240 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ and time of isothermal endurance was determined at 7 hours (temperature 190° C , pressure $1,4 \text{ MPa}$).

From the optimal intentions were created samples with a macroporous structure, using an aluminum powder. Physical-mechanical properties and microstructural analysis (XRD, SEM) were subsequently determined on the samples. Ideal recipes were proposed with 50% sand substitution of fireclay boulders and 10% substitution of foundry sand. This was due to a 10% higher compressive strength and an increase of the coefficient of constructiveness, compared to the reference sample.

KEYWORDS

Surface area, aerated concrete, fireclay boulders, Silica masonry, foundry sand, tobermorith, isothermal endurance, silicate sand, Al-powder, alternative material

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE VŠKP

Bc. Patrik Kostura *Vývoj vysokohodnotného pórobetonu při využití alternativních zdrojů*. Brno, 2019. 102 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 09. 01. 2019

Bc. Patrik Kostura
autor práce

PROHLÁŠENÍ O SHODĚ LISTINNÉ A ELEKTRONICKÉ FORMY VŠKP

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že elektronická forma odevzdané diplomové práce je shodná s odevzdanou listinnou formou.

V Brně dne 09. 01. 2019

Bc. Patrik Kostura
autor práce

PODĚKOVÁNÍ

Diplomová práce byla vytvořena s využitím infrastruktury Centra AdMaS při řešení projektu FV30327 „Progresivní bezodpadová technologie vysokohodnotného pórobetonu při využití obnovitelných zdrojů“, podporovaného Ministerstvem průmyslu a obchodu. Dále bych chtěl poděkovat svému vedoucímu práce prof. Ing. Rostislavu Drochytzkovi CSc. MBA za cenné rady a pomoc při řešení diplomové práce a Ing. Vítovi Černému Ph.D. za pomoc s vypracováním práce.

OBSAH

ÚVOD.....	13
1 TEORETICKÁ ČÁST.....	14
2 TECHNOLOGIE VÝROBY PÓROBETONU	14
2.1 <i>Základní suroviny.....</i>	<i>14</i>
2.1.1 Vápno	14
2.1.2 Cement	15
2.1.3 Křemičitý písek	16
2.1.4 Plynotvorné látky	16
2.1.5 Pomocné suroviny	17
2.1.6 Voda.....	17
2.2 <i>Druhotné suroviny.....</i>	<i>17</i>
2.2.1 Popílky	17
2.2.2 Vysokopeční struska	20
2.2.3 Slévárenský písek.....	21
2.3 <i>Výrobní proces</i>	<i>22</i>
2.3.1 Proces autoklávování	24
2.4 <i>Tvorba struktury pórobetonu.....</i>	<i>25</i>
2.5 <i>Tobermorit.....</i>	<i>26</i>
2.6 <i>Faktory ovlivňující vznik tobermoritu a strukturu pórobetonu.....</i>	<i>28</i>
2.6.1 Jemnost mletí	29
2.6.2 Molární poměr CaO/SiO ₂	29
2.6.3 Charakter vstupní křemičité suroviny	30
2.6.4 Doba autoklávování a teplota.....	31
2.6.5 Ionty Al ³⁺ , SO ₄ ²⁻	31
3 CÍL PRÁCE.....	33
4 PRAKTICKÁ ČÁST	34
5 METODIKA PRÁCE.....	35
5.1 <i>Použité zařízení a zkoušky.....</i>	<i>38</i>
5.1.1 Zařízení	38
5.1.2 Zkoušky	43

6	ETAPA I – Stanovení vlastností a úprava surovin	45
6.1	<i>Rozbor primárních surovin.....</i>	45
6.1.1	Vápno Beroun.....	45
6.1.2	Cement CEM I 52,5 N - Rohožník.....	46
6.1.3	Křemičitý písek.....	48
6.2	<i>Rozbor alternativních surovin</i>	51
6.2.1	Energosádrovec Opatovice	52
6.2.2	Fluidní úletový popílek Třinec.....	52
6.2.3	Alternativní suroviny	53
7	ETAPA II – Ověření vlivu podmínek autoklávování, druhu a zrnitosti plniva na vlastnosti autoklávovaného kompozitu	58
7.1	<i>Návrh receptury, výroba vzorků</i>	58
7.1.1	Návrh receptury	58
7.1.2	Příprava vzorků.....	59
7.2	<i>Porovnání autoklávů a druhu křemičitého písku</i>	61
7.2.1	Fyzikálně-mechanické vlastnosti	62
7.2.2	XRD analýza.....	64
7.2.3	SEM rozbor mikrostruktury	67
7.3	<i>Srovnání vlivu alternativní náhrady na výsledný pórobetonový kompozit</i>	68
7.3.1	Fyzikálně-mechanické vlastnosti pórobetonových kompozitů	69
7.3.2	XRD analýza pórobetonových kompozitů.....	73
8	ETAPA III – Zhodnocení vlivu expanze na vybrané vzorky autoklávovaných kokmpozitů	76
8.1	<i>Návrh receptury, výroba vzorků</i>	76
8.1.1	Návrh receptury pórobetonové směsi.....	76
8.1.2	Výroba pórobetonových vzorků.....	77
8.2	<i>Reologie pórobetonové směsi</i>	79
8.3	<i>Fyzikálně-mechanické vlastnosti pórobetonových vzorků</i>	80
8.4	<i>Mikrostruktura testovaných pórobetonových vzorků.....</i>	83
8.4.1	XRD analýza.....	83
8.4.2	SEM	85
9	SOUHRN VÝSLEDKŮ, DISKUZE	86
10	ZÁVĚR	90

11	SEZNAM LITERATURY	92
12	SEZNAM POUŽITÝCH OBRÁZKŮ.....	96
13	SEZNAM TABULEK.....	99
14	SEZNAM GRAFŮ	100
15	SEZNAM ZKRATEK	102

ÚVOD

V dnešní době se ve stavebnictví kladou stále větší nároky na kvalitu výrobků. Důraz je kladen především na tepelně izolační vlastnosti, objemovou hmotnost a pevnost výrobků. Pórobeton je materiál, který se snaží spojit tyto požadavky v jednom výrobku. Má perfektní tepelně izolační vlastnosti, hygienickou bezpečnost a velkým plus je také rychlost a jednoduchost výstavby.

Současně je důležité brát zřetel na ekologickou a ekonomickou stránku. Již delší dobu je snaha nahrazovat drahé a nezbytné primární suroviny ve výrobě pórobetonu levnějšími alternativními (odpadními, druhotnými) surovinami. Tím se sníží jednak náklady při výrobě pórobetonu, zároveň se tím sníží celkový dopad stavebního průmyslu na životní prostředí. S rostoucí ekonomikou roste také poptávka na stavebním trhu a tím se zvyšuje objem poptávaných surovin potřebných ve výrobě pórobetonu. Křemičitý písek společně s cementem je nejdražší primární surovinou.

Tato diplomová práce se snaží nalézt takové množství náhrady křemičitého písku alternativní surovinou, aby vlastnosti výsledného pórobetonu byly vyšší než čistý pískový pórobeton. Konečný výrobek by tak měl menší dopad na životní prostředí, zlevnil by výrobu pórobetonu a zároveň zlepšil jeho vlastnosti.

1 TEORETICKÁ ČÁST

Pórobeton je přímo lehčený anorganický kompozitní materiál. Jedná se o speciální druh betonu, jehož objemová hmotnost je menší než $2000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Nízké objemové hmotnosti je docíleno vytvořením makropórovité struktury, která může tvořit až 80 % celkového objemu. Pórovitá struktura je tvořena uzavřenými póry, které vznikají reakcí vápna a hliníku. Současně při splnění hydrotermálních podmínek probíhá reakce CaO (vápno) s SiO_2 (nejčastěji písek, popílek) za vzniku různých CSH fází a tobermoritu, který je nositelem pevností v pórobetonové struktuře. Studium tuzemské a zahraniční literatury byla vypracována rešerše zabývající se výrobou vysokohodnotného pórobetonu a problémy s ní spojenou.

2 TECHNOLOGIE VÝROBY PÓROBETONU

Dnes existuje pět technologií výroby pórobetonu: UNIPOL, CALSILOX, SPIROTEX, HEBEL, YTONG. V České republice se používají dvě z těchto technologií – UNIPOL a CALSILOX.

Podle použitého plniva se pórobeton dělí na bílý a šedý. Pro výrobu bílého pórobetonu se jako plnivo používá jemně mletý křemičitý písek. Šedý pórobeton vzniká při náhradě křemičitého písku popílkem. Dnes se čistě popílkové pórobetony vyrábí jen zřídka. Častěji se popílek používá jako příměs, pro zlepšení některých vlastností pórobetonových tvárníc. [1][2]

2.1 Základní suroviny

Primární suroviny ve výrobě pórobetonu jsou maltoviny (vápno, cement) a křemičité látky (křemičitý písek), ke kterým se přidávají látky plynotvorné (vytváření pórovité struktury), pomocné suroviny (zlepšující vlastnosti) a voda. [1]

2.1.1 Vápno

Hlavní mineralogickou složkou vápence je kalcit – trigonální CaCO_3 , u vápna je to pak oxid vápenatý. Pro výrobu pórobetonu se používá vápno co nejčerstvější, vzdušné, čisté a nehašené. Ve výrobě se využívá nejen vývinu hydratačního tepla, ale především reakce

hydroxidu vápenatého s hlinitanovým práškem za vzniku vodíku, který nakypřuje směs (zabraňuje sedimentaci).

Dále se při autoklávování účastní vzniku CSH gelů a tobermoritu. Jakost vápna používaného pro výrobu pórobetonu je předepsána normou ČSN EN 459-1 „*Bílé nehašené vápno*“. Ideální vlastnosti má pak vápno CL 90 – Q (R5, P1) [3]

Požadavky na vlastnosti vápna dle ČSN EN 459-1 jsou:

- minimální celkový obsah CaO 90 % hm.;
- minimum volného vápna 80 % hm.;
- maximální obsah MgO 5 % hm.;
- maximální obsah siřičkové síry 2 % hm.;
- maximální obsah CO₂ 4 % hm.;
- ztráta žiháním minimálně 3 % hm., maximálně 6 % hm. z toho obsah H₂O nesmí být větší než 3 % (tomu odpovídá obsah Ca(OH)₂ max. 12,3 %) a obsah CO₂ nesmí být větší než 5 % (tomu odpovídá obsah CaCO₃ max. 11,4 %);
- doba dosáhnutí teploty 60 °C při hašení maximálně 10 min;
- zrnitost (propad sítem) 2 mm minimálně 100 % hm., 0,2 mm minimálně 95 % hm., 0,09 mm minimálně 85 % hm. [4]

2.1.2 Cement

Cement má ve složení pórobetonu zajistit především počáteční pevnosti a stabilizovat počáteční strukturu. Nejčastěji se používá cement na bázi portlandského slínku CEM I 42,5 R nebo vyšší pevnosti. Vhodné je použití CEM 52,5 N, tento cement zaručuje ve výrobě pórobetonu dosažení manipulačních pevností v ideálním čase. Zároveň díky nižšímu náběhu počátečních pevností zajistí ideální rozložení pórobetonové struktury. Vlastnosti cementu jsou definovány dle normy ČSN 197-1. [1]

Požadavky na vlastnosti cementu dle ČSN 197-1 jsou:

- počátek tuhnutí minimálně do 60 min;
- ztráta žiháním maximálně 5 % hm.;
- maximální obsah SO₃ 4 % hm.;
- nerozpustný zbytek maximálně 5 % hm.;
- maximální obsah chloridů 0,1 % hm. [5]

2.1.3 Křemičitý písek

Křemičitý písek patří mezi primární suroviny a podílí se na tvorbě CSH gelů a tobermoritu. V ČR se nejčastěji používají váté písky odpadající při plavení kaolinu. Lze využít i písky říční a pískovcové. Ve výrobě se písek domílá v kulovém mlýně na požadovanou hodnotu měrného povrchu (cca $250 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$). Důležitý je co nejmenší obsah alkálií, které snižují tvorbu tobermoritu a napomáhají tvorbě výkvětů. Limitním obsahem alkálií se zabývá norma ČSN 73 1358 „*Stanovení náchylnosti pórobetonu k tvorbě primárních výkvětů*“. V křemičitém písku je dále nežádoucí pyrit, sírany, vápence, organické látky a jíly. Pokud obsah jílu překročí 1,5 hmotnostního %, může dojít ke zpomalení tuhnutí pórobetonové směsi a ke snížení konečných pevností. [1]

Požadavky na vlastnosti křemičitého písku dle ČSN 73 1358 jsou:

- minimální obsah SiO_2 90 % hm.;
- maximální obsah alkálií $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 1,5 % hm., z toho dle ČSN 73 1358-1 obsah ve vodě rozpustného Na_2O má být max. 0,2 %, jinak obsah slídy nemá překročit 0,5 %;
- maximální jílovitost písku 3 % hm. [6]

2.1.4 Plynotvorné látky

Plynotvorné látky se používají k nakypření směsi. Patří sem prášky některých kovů (hliník), chlorové vápno, močovina a karbid. Nejpoužívanější je hlinitanový prášek nebo pasta. Kvůli snadné oxidaci a riziku exploze se k němu přidává minerální olej (těká až od $200 \text{ }^\circ\text{C}$), který se následně odmašťuje tenzidy (mazlavé mýdlo). Ve výrobě by se měl používat Al-prášek s velkými stříbrnošedými částicemi šupinového tvaru. Dávkování je nejčastěji $0,3 \text{ kg(Al)} \cdot \text{m}^{-3}$. [1][7]

Požadavky na Al-prášek dle ČSN 42 0825 jsou:

- minimální obsah aktivního hliníku 94 % hm.;
- maximální obsah tuku 1,3 % hm.;
- maximální vlhkost prášku 0,2 % hm.;
- specifický povrch minimálně $700 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, maximálně $1\,200 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. [8]

2.1.5 Pomocné suroviny

Pomocné suroviny zkracují dobu výroby, zlepšují zpracovatelnost a vlastnosti konečných autoklávovaných výrobků. Patří sem:

- **Sádrovec** – reguluje tuhnutí výrobků tak aby odpovídala naplyňování struktury Al-práškem. Nejčastěji se používá energosádrovec.
- **Vápenný hydrát** – zvyšuje účinek plynotvorných látek a tím snižuje riziko sedimentace.
- **Přerostový kal** – upravuje hustotu směsi. Obsahuje krystalizační zárodky, které zkracují dobu autoklávování. Díky přerostovým kalům můžeme do procesu autoklávování mluvit o bezodpadové výrobě.
- **Klíh** – stabilizuje pórobetonovou směs. [1]

2.1.6 Voda

Důležitá je pro výrobu pórobetonu voda. Nejlépe je používat vodu pitnou, která se ohřívá na 35 – 59 °C. Při použití jiné než pitné vody je potřeba splnit požadavky pro záměsovou vodu do betonu dle normy ČSN EN 1008 „Záměsová voda do betonu“.

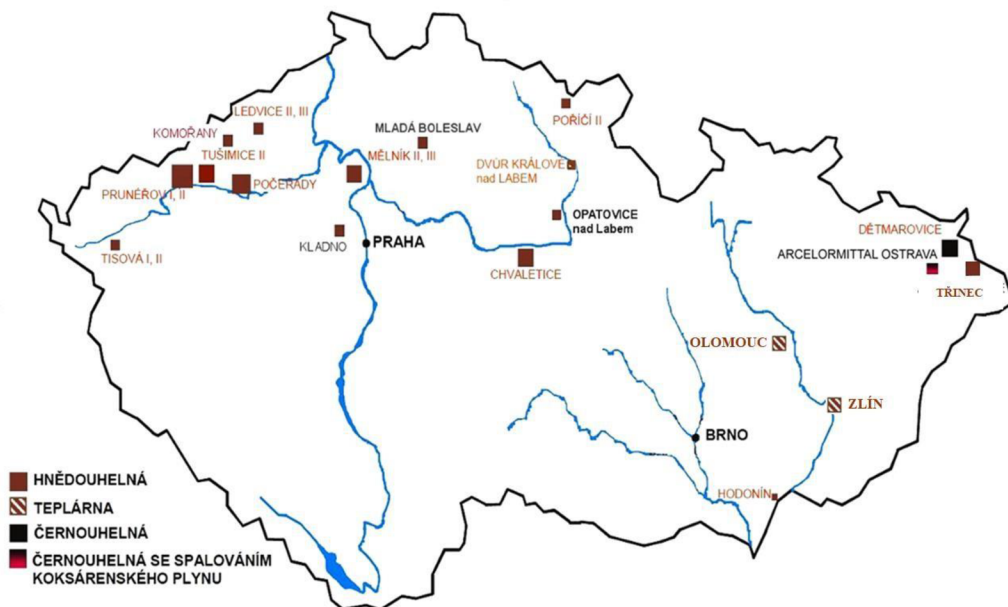
2.2 Druhotné suroviny

Druhotné suroviny se do směsi přidávají z ekonomických důvodů. Snižují množství primárních vstupních surovin používaných ve výrobě, přičemž vlastnosti konečných výrobků by měly zůstat nezměněny nebo se zlepšit.

2.2.1 Popílky

Dříve se popílky vzniklé ze spalování tuhých látek používaly běžně jako jedna ze základních surovin pro výrobu pórobetonu. Kvůli strachu z možné radioaktivity a ekotoxicity byl popílek nahrazen křemičitým pískem a v dnešní době se v České republice používá jen jako druhotná surovina. Jeho výhodou je vysoká chemická aktivita, související s vysokou sklovitou fází bohatou na oxid křemičitý. Popílek se účastní reakcí a následné tvorby CSH gelů rychleji než křemičitý písek. Má tedy vliv na zkrácení doby výroby pórobetonových tvárníc. Použití popílku je tedy ekonomicky výhodné (nižší cena oproti křemičitému písku a zkrácení doby výroby).

Popílků existuje několik druhů. Záleží především na procesu spalování a druhu vstupních surovin. Pro výrobu pórobetonu se nejčastěji používají elektrárenské popílky. Vybrané elektrárny a teplárny produkující v ČR popílky jsou znázorněny na obrázku 1. [9]

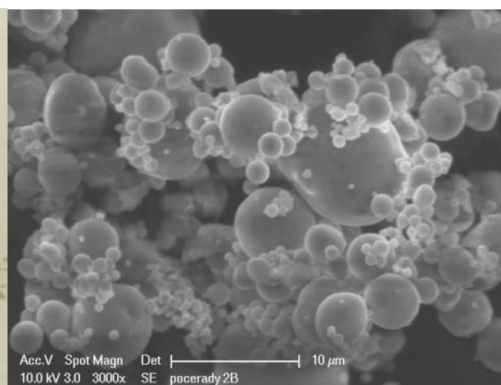


Obrázek 1 – vybrané elektrárny a teplárny v ČR [9]

- Vysokoteplotní popílek** – Vysokoteplotní spalování probíhá při teplotě 1150-1750 °C. Existuje několik technologií, které se liší konstrukcí ohniště nebo druhem a formou paliva. Nejčastější jsou roštové, nebo práškové kotle. [14]
 Vysokoteplotní popílek obsahuje především β -křemen a mullit ($3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). Větší význam mají látky složením blízké mullitu tvořící amorfní fázi (až 50 %), které zásadně ovlivňují reaktivitu za normální i zvýšené teploty. [10]



Obrázek 2 – Vysokoteplotní popílek [11]



Obrázek 3 – Detailní snímek vysokoteplotního popílku pořízený pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM) [11]

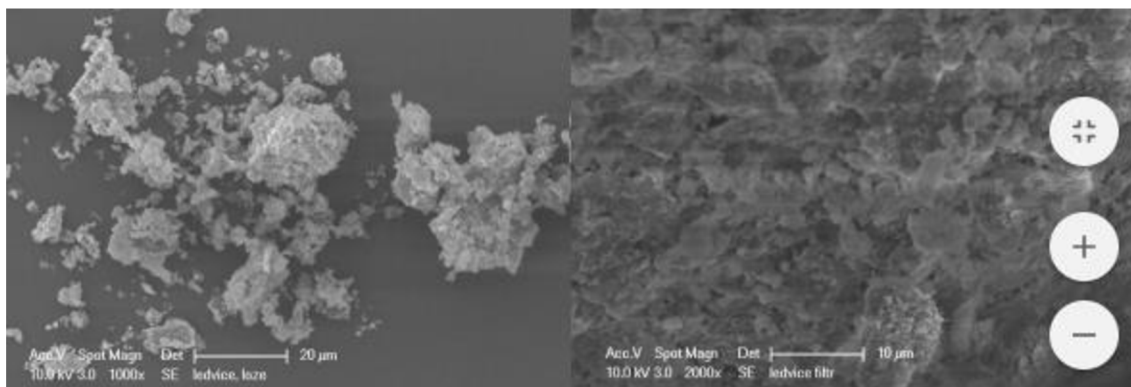
- **Fluidní popílek** – Technologie fluidního spalování je modernější a šetrnější k životnímu prostředí. Teplota spalování ve fluidním kotli se pohybuje okolo 850 °C, díky tomu produkuje mnohem menší emise oxidů dusíku NO_x. Tato teplota je nižší než teplota tavení popílku, nedochází tedy k protavování částic a zrna popílku tak zůstávají porézní. Fluidní popílek obsahuje velké množství SO₃ (až 30 %) a volného CaO (až 25 %), to je zapříčiněno přidavkem alkalického aditiva během spalování. [12][13]

Rozlišujeme dva základní druhy fluidních kotlů: atmosférické fluidní kotle se stacionární vrstvou (AFB) a atmosférické fluidní kotle s cirkulující fluidní vrstvou (ACFB), přičemž kotle ACFB jsou výkonnější díky cirkulaci částic fluidní vrstvy mezi spalovací komorou a cyklonem, ze kterého se vrací zpět do fluidního ohniště. [14]

Při spalování ve fluidních kotlích vznikají dva druhy popílků: **Hrubý ložový popel** – vzniká z těžších tuhých částic, které neodejdou se spalinami, ale propadají roštem pod fluidním prstencem. Má vysoký obsah měkce páleného vápna a anhydridu. **Úletový (filtrový) popílek** – odchází z kotle zároveň se spalinami a je zachytáván na elektrodlučovačích. Obsah volného i celkového vápna je nižší než u ložového popela. [17]



Obrázek 4 – Fluidní ložový popel (vlevo), fluidní filtrový popel (vpravo) [11]



Obrázek 5 – Detailní snímek fluidního ložového popele (vlevo) a fluidního filtrového popele (vpravo) pořízeno pomocí metody SEM. [11]

2.2.2 Vysokopecní struska

Vysokoteplotní struska vzniká jako vedlejší produkt hutního průmyslu při tavení železné rudy ve vysoké peci, rychlým zchlazením struskové taveniny. Teplota taveniny se pohybuje okolo 1350 – 1550 °C. Důležité je prudké zchlazení strusky pod 800 °C (zabránění vykrytalizování). Vytváří se tak sklovitá fáze s latentně hydraulickými vlastnostmi. [18]

Dle studie N. Y. Mostafy [15] je strusku díky jejímu složení možné (při úpravě C/S poměru) použít jako náhradu písku pro výrobu pórobetonu. Výzkum ukázal, že přídavek strusky urychluje tvorbu tobermoritu, snižuje dobu autoklávování a množství použitého vápna (snížení výrobních nákladů). Má také dobrý vliv na výsledné mechanické vlastnosti pórobetonu.

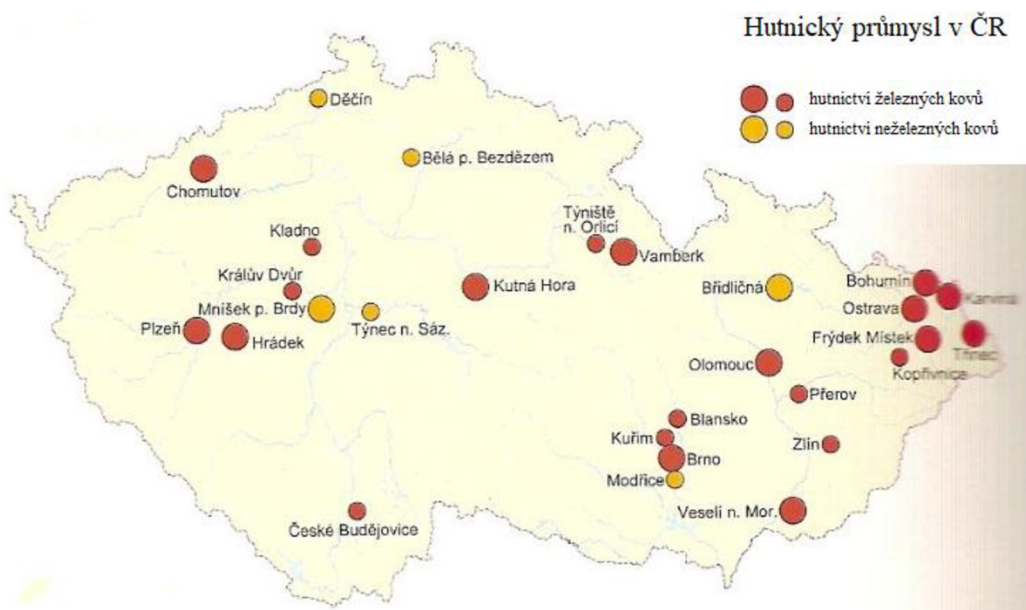
Tabulka 1 – Chemické složení vysokopecní strusky (teoretické rozmezí) [16]

Chemické složení strusky [%]							
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	S ²⁻	FeO a MnO	Na ₂ O a K ₂ O	TiO ₂
30-50	28-38	8-24	1-18	1-2,5	1-3	max. 2	do 4

2.2.3 Slévárenský písek

Slévárenské písky jsou zrnité světle zbarvené horniny používané ve výrobě slévárenských forem a jader. Používají se buď přímo, nebo po úpravě. Především musí splňovat tyto parametry: dostatečná žáruvzdornost, pevnost (závisí na kvalitě a kvantitě vazné složky), vhodná zrnitost (velikost středního zrna a pravidelnost zrnění). Vaznou složkou je nejčastěji bentonit – přidává se hlavně do syntetických písků (křemenné písky), které stále častěji nahrazují písky slévárenské.

Základní složkou slévárenských písků je ostřívo představující 98 % celkového objemu směsi. Nejčastěji to je praný, tříděný jakostní křemičitý písek (SiO_2). Pro zpevnění formy je používáno 1 – 10 % pojiva v závislosti na typu pojivového systému. Nejčastější je přitom směs s anorganickým pojivem (alkalickým silikátem). Bentonitová směs (písek + bentonit + voda) je v zásadě velmi čistá. Při výrobě litiny se však často přidávají i uhlíkaté přísady, kdy následně v důsledku tepelné destrukce dochází k vývinu škodlivých organických látek – fenolu a polycyklických aromatických uhlovodíků. [19]

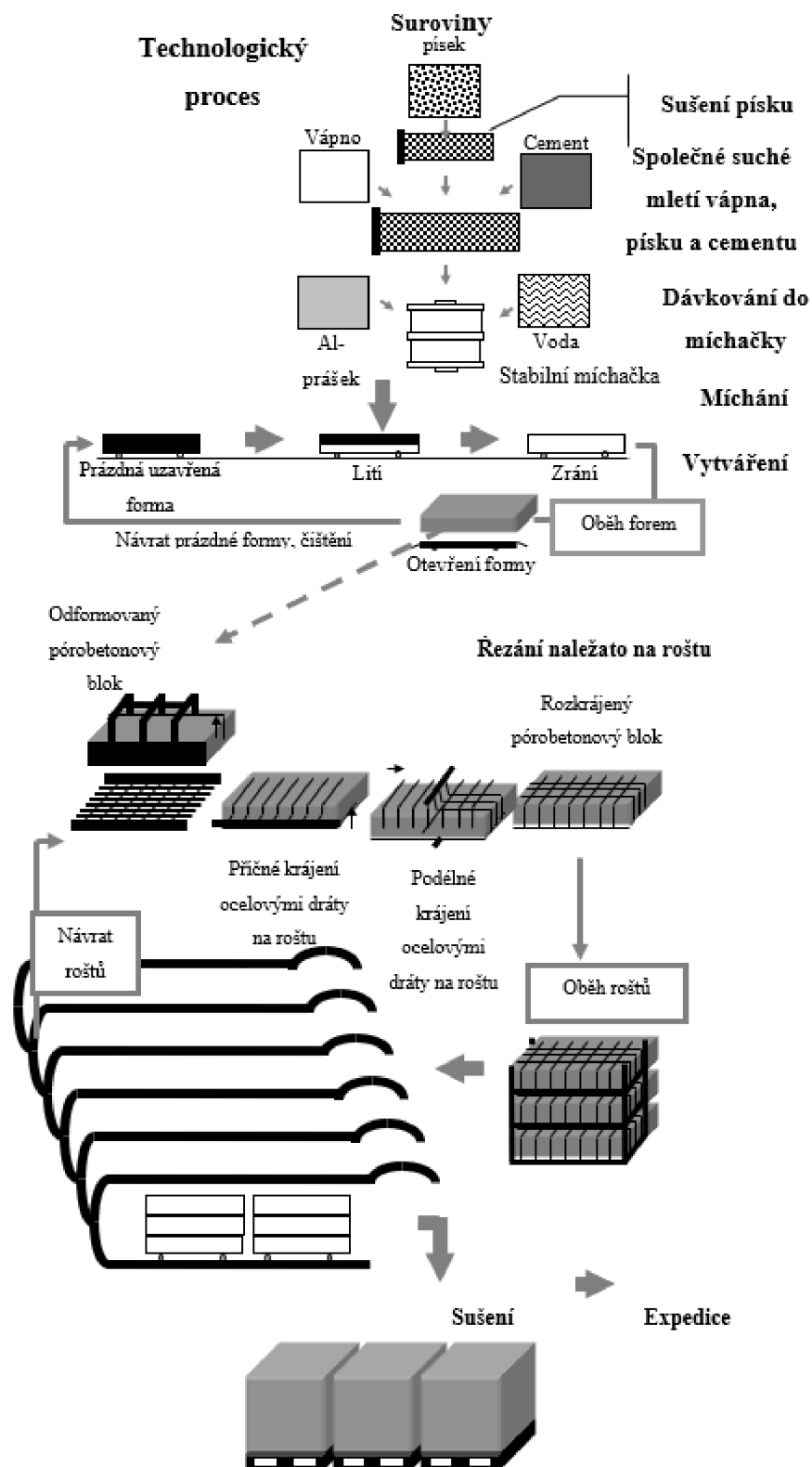


Obrázek 6 – Hutnický průmysl v ČR [20]

2.3 Výrobní proces

Výrobní proces pórobetonu:

- oddělené nebo společné mletí (kulový mlýn) vstupních surovin (za sucha, za mokra).
- mísení a homogenizace křemičitých látek, vápna, cementu a dalších možných přísad (fluidní popílek, pórobetonová drť, aj.).
- rozmísení směsi s vodou, přerostovým kalem
- přidání plynotvorné přísady (Al-prášek).
- vznik tekuté kaše, která se lije do vymazaných forem do asi 2/3 objemu formy. Při výrobě vyztužených profilů se do forem předem vloží naimpregnovaná výztuž (impregnace je potřeba – výztuž v pórobetonu není pasivována).
- proběhne nakypření směsi a směs získá manipulační pevnosti (hydratace cementu – rychlejší náběh počátečních pevností). Manipulační pevnost je pevnost, kdy směs udrží svůj tvar a svou tíhu po vyjmutí z formy.
- seříznou se přerosty (rozplavení – vzniká přerostový kal), zároveň se řežou přesné formáty jednotlivých pórobetonových tvárnic.
- následuje proces autoklávování ve formách, na lamelách, roštích, podložkách nebo bočnicích (odvislé od druhu technologie). Proces autoklávování trvá obecně 8-12 hodin při tlaku 0,8 – 1,3 MPa a teplotě 174 – 190 °C.
- balení a expedice. Přeprava probíhá nejčastěji na paletách, výrobky jsou zabalené smršťovací fólií. [1][2][21]



Obrázek 7 - Schéma výroby pórobetonu technologií CALSILOX [1]

2.3.1 Proces autoklávování

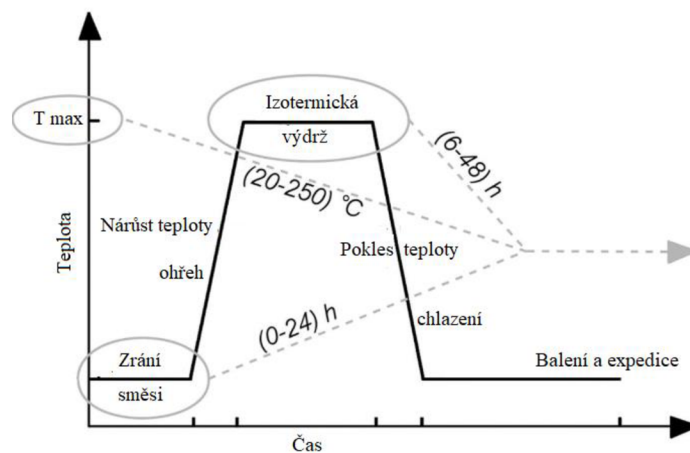
Proces autoklávování obecně dělíme do čtyř fází:

Stádium I. – Vakuování. Probíhá vakuování a následné vyhřívání výrobků nasycenou vodní parou do 100 °C. Důraz se klade především na stejnoměrné prohřívání materiálu, jinak vzniká vnitřní napětí (porušení materiálu). Po dosažení stejnoměrného ohřevu se provádí dva možné kroky: odstranění vzduchu z autoklávu (vakuování), vložení co možná nejteplejších výrobků. [22]

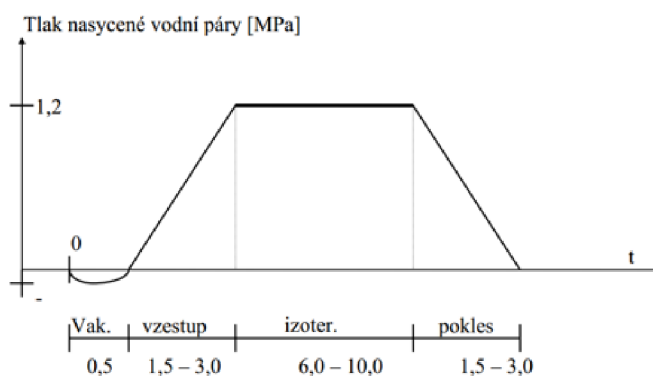
Stádium II. – Vzestup. Zvyšuje se teplota v autoklávu. Ohřev probíhá nasycenou vodní parou. Rychlost se přitom odvíjí od povrchového modulu výrobků. Z ekonomického hlediska se ze začátku využívá přepouštění nasycené vodní páry z jiného autoklávu, kde proces autoklávování právě končí. [22]

Stádium III. – Izotermická výdrž. Udržování konstantní teploty a tlaku v autoklávu. Jedná se o nejdelší část celkového procesu autoklávování a vznik tobermoritu. Celkový čas izotermické výdrže je odvislý od množství vápna ve směsi, konzistence, teploty, tlaku a požadovaných pevnostech konečných produktů. Nejčastější provozní tlak 0,8 – 1,3 MPa, odpovídá teplotě 174 – 190 °C. Kvůli možnému odprýskání povrchových vrstev je nutné hlídat přítomnost přepáleného CaO a MgO (dodatečné zvětšení objemu). [22]

Stádium IV. – Pokles (přepouštění). Probíhá snižování tlaku v autoklávu na 0,12 MPa, přičemž rychlost ochlazování nesmí být rychlejší než 1 °C/min, jinak dochází ve výrobku k teplotnímu pnutí a vzniku termických trhlin. V této fázi probíhá přepouštění nasycené vodní páry do autoklávu, kde se výrobky teprve nahřívají (Stádium I). Následně je autokláv otevřen a výrobky jsou vyvezeny. [22]



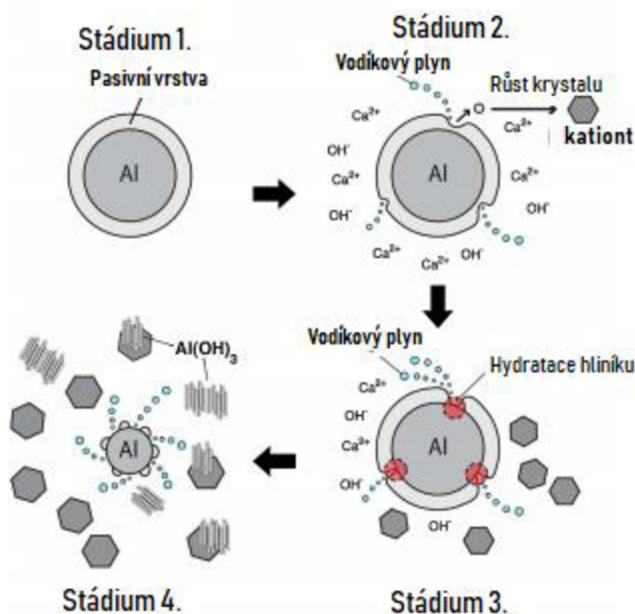
Obrázek 8 – Grafické znázornění technologie autoklávování (změna teploty). [45]



Obrázek 9 – Grafické znázornění fází technologie autoklávování (změna tlaku). Čas t [h]. [1]

2.4 Tvorba struktury pórobetonu

Smícháním všech surovin probíhají v pórobetonové směsi dva hlavní děje. Prvním dějem je reakce hliníkového prášku s hydroxidem vápenatým, při kterém vznikají bublinky vodíku (H_2) nakypřující směs. Současně tato reakce zabraňuje sedimentaci částic a díky vývinu hydratačního tepla (reakce vápna s vodou) si směs udržuje vyšší teplotu. [23] Proces rozkladu hliníku popsal ve své práci Kanehira et al. [27] ve čtyřech stádiích:



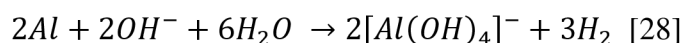
Obrázek 10 – Rozklad hliníku v prostředí nasyceném $Ca(OH)_2$ [27]

Stádium 1, 2 – Tenká pasivní vrstva reaguje s vodou a v důsledku hydrolyzy dochází k rušení vazeb Al-O-Al a vzniku dvou molekul Al-OH. Tato reakce se zrychluje v alkalickém prostředí. Působením vody vzniká amorfni Al(OH)₃, které má tendenci se působením OH⁻ rozpouštět na Al(OH)₄⁻. Vzniká tak silně alkalický roztok, ve kterém dochází k reakci iontu Al(OH)₄⁻, kationtu Ca²⁺ a vody za vzniku Ca₃Al₂(OH)₁₂.

Stádium 3 – Probíhá hlavně hydratace hliníkového prášku doprovázená uvolňováním plynného vodíku. Současně je stále rozkládána pasivní vrstva.

Stádium 4 – Hliník se postupně zmenšuje, až se nakonec rozpustí do roztoku Al(OH)₃ a uvolňování vodíku se zastaví. [27]

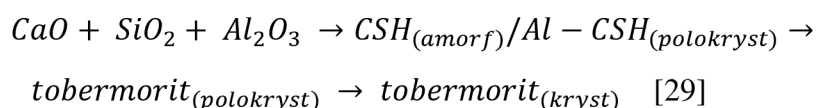
Reakci hliníku s alkalickým hydroxidem (hydroxidem vápenatým) lze vyjádřit rovnicí:



Druhým dějem je tuhnutí směsi. Zpočátku především díky cementu (získání manipulačních pevností). Vzniká tixotropní struktura a počátek tvorby CSH gelů, ze kterých následně vzniká tobermorit. [23]

Houston et al. rozdělil ve svém výzkumu reakci CaO/SiO₂/Al₂O₃ v alkalickém roztoku do tří částí. 1. **Tvorba** amorfniho a polokrystalického CSH. 2. **Růst** polokrystalického tobermoritu. 3. **Rekrystalizace** pevného tobermoritu. [29]

Tuto reakci popisuje rovnice:



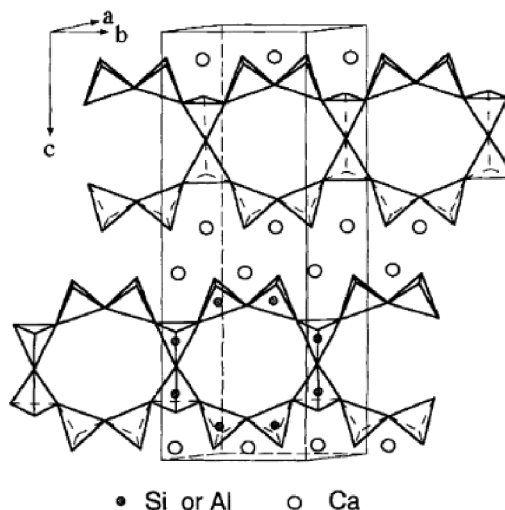
CSH gely z křemičitanu vápenatého nebo cementové pasty nemají ve své struktuře žádné delší uspořádání, jsou téměř amorfni. [30]

2.5 Tobermorit

V přírodě se jedná o vzácný minerál tvořený v hyperalkalickém a hydrotermálním prostředí. Nejčastěji vzniká na místech, kde hydrotermální tekutiny reagují se základními magmatickými horninami.

Jedná se o vápeno-křemičitý hydrát (CSH minerál). Chemický vzorec tobermoritu je (Ca₅Si₆O₁₆(OH)₂ · 4 H₂O).

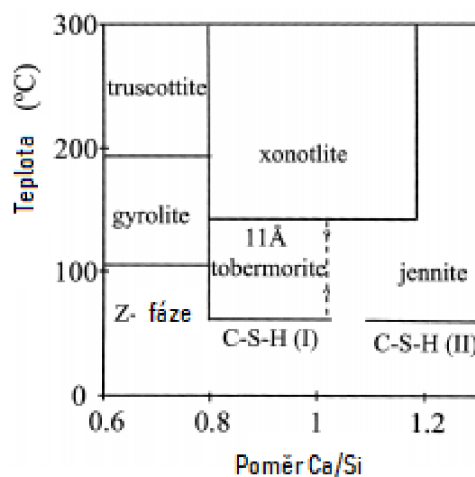
Existují tři polytypy tobermoritu 14, 11 (přesněji 11,3) a 9 (přesněji 9,7) Å. 11 Å tobermorit je monoklinická forma tobermoritu popsána Hoffmanem a Armbrusterem v roce 1997. Číslo, kterým se označují je jejich d-vzdálenost Braggových vrcholů. Změna délky c-os pak závisí na množství vody ve struktuře tobermoritu. Struktura 11 Å tobermoritu sestává z hlavní vrstvy vápenných oktaedrů, které mají na každé straně lístečky silikátu (křemičitanu) tvořené z nekonečných silikátových řetězců. [24]



Obrázek 11 - Schématické znázorňující monoklinické buňky 11- Å tobermoritu. [31]

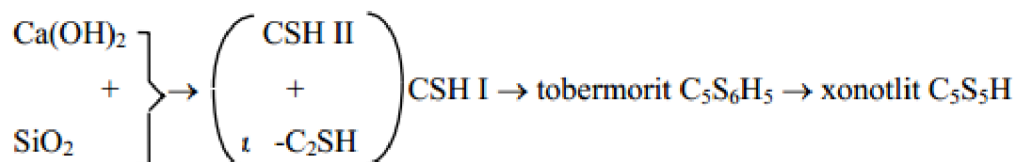
9 i 11 Å tobermorit ztrácejí přebytečnou vodu při 300 °C. 11 Å tobermorit obsahující jen málo Si-O-Si můstků mezi vrstvami se po zahřátí na 300 °C zhroutí, jeho mezimřížková vzdálenost se zmenší a vznikne 9 Å tobermorit označovaný jako „normální“. Na straně druhé 11 Å tobermorit obsahující mnoho Si-O-Si můstků mezi vrstvami, který se při zahřátí na 300 °C nezhroutí, označujeme jako „anomální“. [30][32][33]

Ve výrobě pórobetonu je 11 Å tobermorit nejdůležitějším minerálem. Je základním nositelem pevnosti autoklávovaného pórobetonu. Tvoří převážně destičkové (lístkové nebo laťkové) krystaly o velikosti přibližně 1 μm s poměrem CaO : SiO₂ = 0,8 – 1,0. [22]



Obrázek 12 – Schématický diagram stability ukazující existenci hydratovaných kalcium-silikátů za hydrotermálních podmínek [24]

Při splnění hydrotermálních podmínek a C/S poměru vzniká tobermorit, který je pouze přechodnou fází. Delší dobou autoklávování krystalizuje tobermorit na xonotlit, který z důvodu nižších pevností není požadován. Proto je důležité stanovit i dobu autoklávovacího cyklu tak, aby vznikalo maximální množství tobermoritu a xonotlit nevznikal. [22]



Obrázek 13 – Rovnice vzniku tobermoritu [22]

2.6 Faktory ovlivňující vznik tobermoritu a strukturu pórobetonu

Složení pórobetonové směsi má zásadní vliv na vlastnosti pórobetonu, jeho strukturu a vývoj krystalu tobermoritu. Nejdůležitějšími faktory ovlivňující výše uvedené parametry jsou:

- jemnost mletí,
- molární poměr CaO/SiO₂,
- charakter vstupní křemičité suroviny,
- doba autoklávování a teplota,
- ionty Al³⁺, SO₄²⁻.

2.6.1 Jemnost mletí

Měrný povrch vstupních surovin má ve výrobě pórobetonu velký význam. Mitsuda et al. [25] zkoumali vliv velikosti částic křemene na mechanické vlastnosti autoklávovaného pórobetonu a tvorbu tobermoritu. Dle výzkumu jemnější křemen urychluje vývoj krystalu tobermoritu v procesu autoklávování a tím snižuje i dobu výroby, zároveň je však náchylnější k přeměně na gyrolit nebo xonotlit. Hrubší křemen měl nižší tvorbu krystalů vzniklého tobermoritu.

Další studie Mitsuda et al. [26] prokázala, že použitím hrubšího křemene měly výsledné vzorky vyšší pevnosti v tlaku, Youngův modul, lomovou energii a odolnosti proti růstu trhlin než vzorky s jemnějším křemenem. Důvodem je snadnější vznik gyrolu u vzorků s menším měrným povrchem, který je stejně jako xonotlit nežádoucí.

Měrné povrchy použity v obou studiích byly $1\,650\text{ m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$, $1\,280\text{ m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$, $910\text{ m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ a $550\text{ m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$. Měrný povrch byl stanoven metodou BET.

Chen et al. [44] ve své studii sledují vliv různě jemné ocelové strusky na vlastnosti autoklávovaného pórobetonu. Jemnost strusky je testována ve čtyřech frakcích pod $0,063\text{ mm}$, $0,063 - 0,5\text{ mm}$, $0,5 - 2\text{ mm}$ a $2 - 4\text{ mm}$. Výsledky ukázaly, že při použití strusky pod $0,5\text{ mm}$ se sníží objemová hmotnost a pevnost výsledných pórobetonových vzorků. Zároveň nevznikají při autoklávování trhliny. Z toho vyplývá, že nižší měrný povrch předchází vzniku trhlin v průběhu autoklávování.

2.6.2 Molární poměr CaO/SiO_2

Ideální poměr CaO/SiO_2 pro tvorbu tobermoritu je mezi $0,8 - 1,0$. Jak je patrné z tabulky 2, pokud je C/S poměr > 1 , zvyšuje se riziko vzniku xonotlitu. Naopak při C/S poměru < 1 vzniká gyrolit (více amorfni fáze). [1][36]

Tabulka 2 - Výhodné podmínky syntézy krystalických CSH - fázi z $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a amorfního oxidu křemičitého [36]

Fáze	Poměr Ca/Si	Teplota [°C]	Doba ošetřování [dny]	Tlak
Vzorec				
11 Å tobermorit $\text{Ca}_5(\text{Si}_3\text{O}_{16})(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,83	140	90	Nasycená pára
Xonotlite $\text{Ca}_6(\text{Si}_6\text{O}_9)(\text{OH})_2$	1	200	90	Nasycená pára
Foshagite $\text{Ca}_4(\text{Si}_3\text{O}_9)(\text{OH})_2$	1,33	180	56	Nasycená pára
Jennite $\text{Ca}_9\text{H}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,45	8	540	-
Afwillite $\text{Ca}_3(\text{SiO}_3)_2(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,5	85	240	-
Hillebrandite $\text{Ca}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_2$	2	180	56	Nasycená pára
α -C ₂ S hydrát $\text{Ca}_2(\text{HSiO}_4)\text{OH}$	2	170	35	Nasycená pára
Trialkcium silikát hydrát $\text{Ca}_6\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_6$	3	200	28	Nasycená pára

2.6.3 Charakter vstupní křemičité suroviny

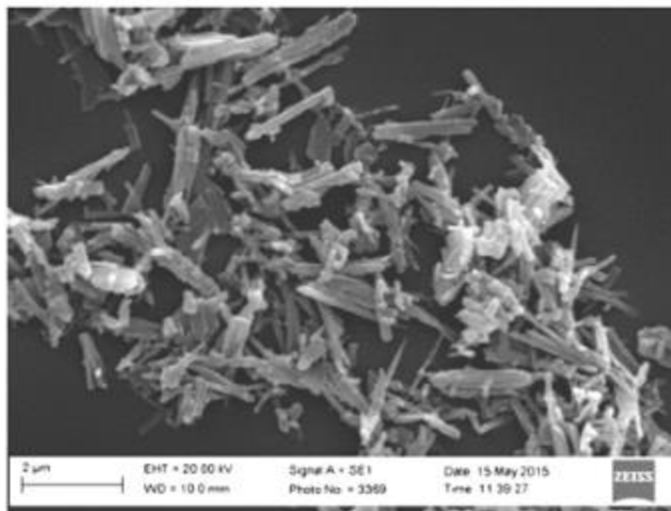
Hlavní vlastností křemičitých surovin je jejich mineralogický charakter, amorfni či krystalická forma suroviny, kdy se mění jejich schopnost rozpouštět se do roztoku a tvořit Si^{4+} ionty. [37]

Charakter křemičité látky nejvíce ovlivňuje vlastnosti vzniklých CSH gelů. Při použití krystalického křemene ve formě křemičitého písku vznikají gely o molárním poměru $\text{C/S} \approx 1,69$, to znamená, že jsou bohaté na vápník. Tyto gely se vyznačují kratšími řetězci. Naopak použitím amorfniho křemene vznikají gely s molárním poměrem $\text{C/S} \approx 0,81$, to znamená, že jsou bohaté na křemík. Mají delší řetězce, které hůře krystalizují. [37]

Příměs amorfniho křemičitanu ve formě popílku urychluje tvorbu tobermoritu, v konečném důsledku ho ale vznikne méně. To může mít za následek snížení pevnosti výsledných vzorků, zároveň se snižuje objemová hmotnost. Nezareagované částice popílku obsažené ve výsledném pórobetonu mohou zvýšit nasákavost a smrštění. [37]

2.6.4 Doba autoklávování a teplota

Nejčastější rozmezí teploty při výrobě pórobetonu je 180 – 200 °C. Této teplotě odpovídá tlak 0,8 – 1,3 MPa. Tyto dvě veličiny jsou na sobě závislé. Při větších teplotách (tlacích) se zvyšuje pravděpodobnost přeměny tobermoritu na xonotlit. [38]



Obrázek 14 – SEM snímek čistého xonotlitu [39]

Doba autoklávování je závislá hlavně na jemnosti mletí použitých surovin. Čím větší je měrný povrch vstupních surovin, tím je doba autoklávování kratší. Ideální doba autoklávování se pohybuje v rozmezí 7 – 12 h (molární poměr C/S = 0,83 – 0,9).

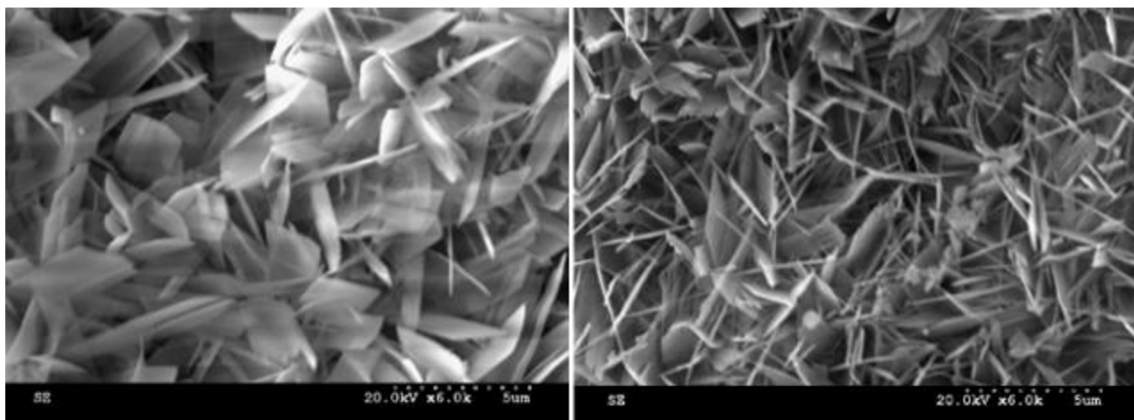
Výzkum Cao et al. [40] ukázal, že při molárním poměru C/S = 1, teplotě 215 °C (tlak 2,1 MPa) a doby autoklávování 8 h se veškerý tobermorit přeměnil na xonotlit (ve studii byla použita příměs kalcinovaní strusky karbidu).

2.6.5 Ionty Al^{3+} , SO_4^{2-}

Bylo zjištěno, že přidáním hlinitých iontů se výrazně zrychlí konverze CSH gelu na Al-tobermorit, čímž se zvýší mezimřížková vzdálenost (d , z Braggovy podmínky) mezi sousedícími listky vápníku. Tato vzdálenost může být větší až o 20 mol% a je závislá na obsahu Al. [31]

Mostafa et al. [32] ve své studii zkoumali vliv sírnatých (SO_4^{2-}) a hlinitých (Al^{3+}) iontů na krystalinitu tobermoritu při 175 °C a pod tlakem nasycené vodní páry. Výsledky ukázaly, že hlinité ionty na začátku autoklávování snižují krystalinitu tobermoritu, při delším čase však naopak krystalinitu zvyšují a částečně stabilizují malé krystaly tobermoritu.

Přítomnost hlinitých iontů má také vliv na konečnou morfologii tobermoritu - viz obrázek 15, kde můžeme vidět destičkový tvar krystalů čistého tobermoritu a laťkový tvar krystalů Al-tobermoritu.

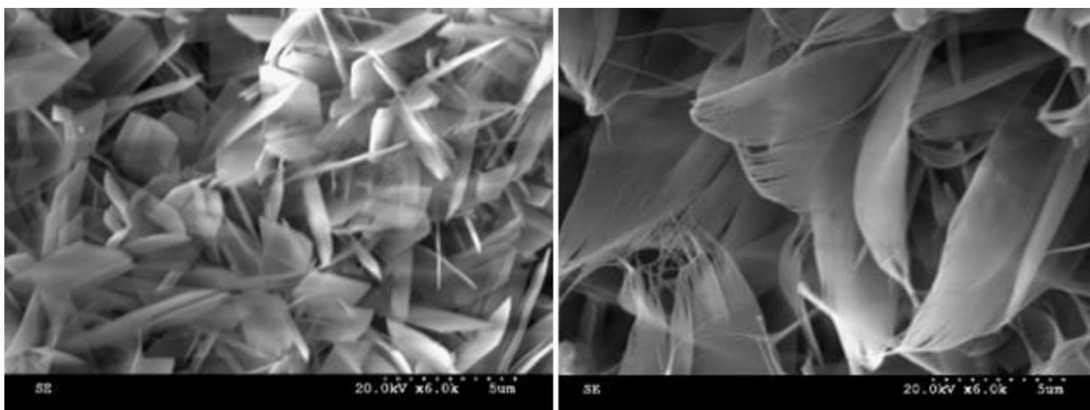


Obrázek 15 - SEM snímek čistého tobermoritu (vlevo) a Al-tobermoritu (vpravo) po 24h [32]

V jedné ze svých studií Komarneni et al. [34] uvádí, že Al^{3+} nahrazuje Si^{4+} v tetraedrových řetězcích, stejně jako v Si-O-Si mezivrstvách. Přičemž Barnes et al. [35] zjistili ve své práci, že maximální substituce Al je při poměru $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si}) = 0,13$ a mezní mez mezivrstvy je $11,42 \pm 0,015 \text{ \AA}$.

Studie Siauciunas et al. se zabývá rozdílným chováním Al^{3+} iontů při použití amorfního SiO_2 (popílek) nebo krystalického SiO_2 (křemičitý písek). Při použití amorfního SiO_2 je substituce Si^{4+} iontů ionty Al^{3+} rychlejší a většího rozsahu. Během 24 hodin hydrotermální reakce při $175 \text{ }^\circ\text{C}$ se spotřebuje maximální množství Al^{3+} iontů. Oproti tomu při použití krystalického SiO_2 za stejných hydrotermálních podmínek a času nedosahuje substituce Si^{4+} iontů ionty Al^{3+} ani 75 % z možného maxima. [41]

Přítomnost sirnatých iontů zvyšuje nedokonalost tobermoritových krystalů a jeho morfologie se mění na lístečkový tvar (viz obrázek 16). Sulfátová substituce křemičitanu v struktuře tobermoritu je možná díky pásu CaO-H o tloušťce 1610 a 631 cm^{-1} . Tento pás umožňuje substituci SO_4^{4-} iontů ionty SO_4^{2-} a 2OH^- . [32]



Obrázek 16 – SEM snímek čistého tobermoritu (vlevo) a S-tobermoritu (vpravo) po 24h [32]

3 CÍL PRÁCE

Cílem diplomové práce je vyvinutí vysokohodnotného pórobetonu při využití alternativních zdrojů.

Pro splnění primárního cíle si experimentální část klade dva dílčí cíle. Tím prvním je nalezení optimální náhrady křemičitého písku alternativní surovinou. Důležitými faktory budou jemnost mletí (písku a alternativní surovin), množství náhrady křemičitého písku alternativní surovinou a doba autoklávování. Na vytvořených kompozitech bude prokázán vliv alternativních surovin na fyzikálně-mechanické vlastnosti a mikrostrukturu pórobetonových kompozitů.

Druhým dílčím cílem je ověření zvolených receptur pro výrobu vysokohodnotného pórobetonu. Pro dosažení optimální pórobetonové struktury bude brán zřetel na výrobu směsi, zrání vzorků a proces autoklávování. Sledovat se bude především pevnost vzorků, objemová hmotnost a tvorba krystalů tobermoritu. Na základě získaných výsledků bude navrhována optimální receptura pro výrobu vysokohodnotného pórobetonu s použitím alternativních surovin.

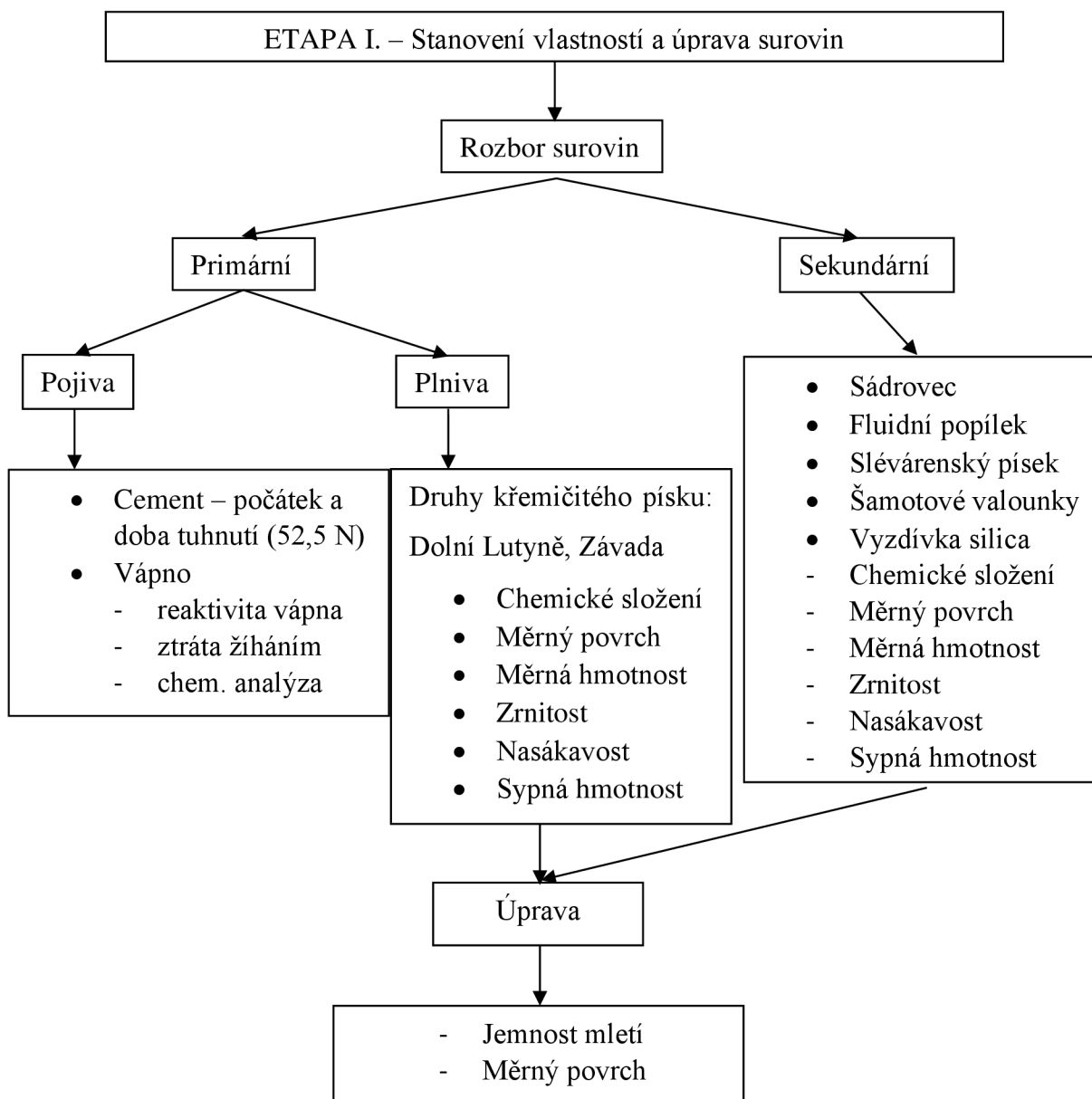
4 PRAKTICKÁ ČÁST

Praktická část je rozdělena do tří etap. První etapa se zabývá rozborem použitých vstupních surovin a úpravou měrného povrchu křemičitých surovin (písku a alternativních surovin).

Druhá etapa se zabývá přípravou pórobetonového kompozitu a jejím cílem je nalezení optimálního množství náhrady křemičitého písku alternativní surovinou, přičemž je sledován i vliv jemnosti mletí a doby autoklávování na vzniklé pórobetonové kompozity.

Závěrečná třetí etapa se pak zabývá výrobou vysokohodnotného pórobetonu. Receptury, jejichž pevnosti, objemová hmotnost a mikrostruktura vyjdou nejlépe, budou použity jako výchozí pro výrobu pórobetonových zkušebních kostek (již bude použit Al-prášek pro tvorbu pórové struktury). Bude zkoumán vliv doby autoklávování na výsledné pevnosti a mineralogické složení vzniklého pórobetonu. Na závěr budou získané výsledky zhodnoceny a bude vybrána ideální receptura pro výrobu vysokohodnotného pórobetonu s využitím alternativních surovin.

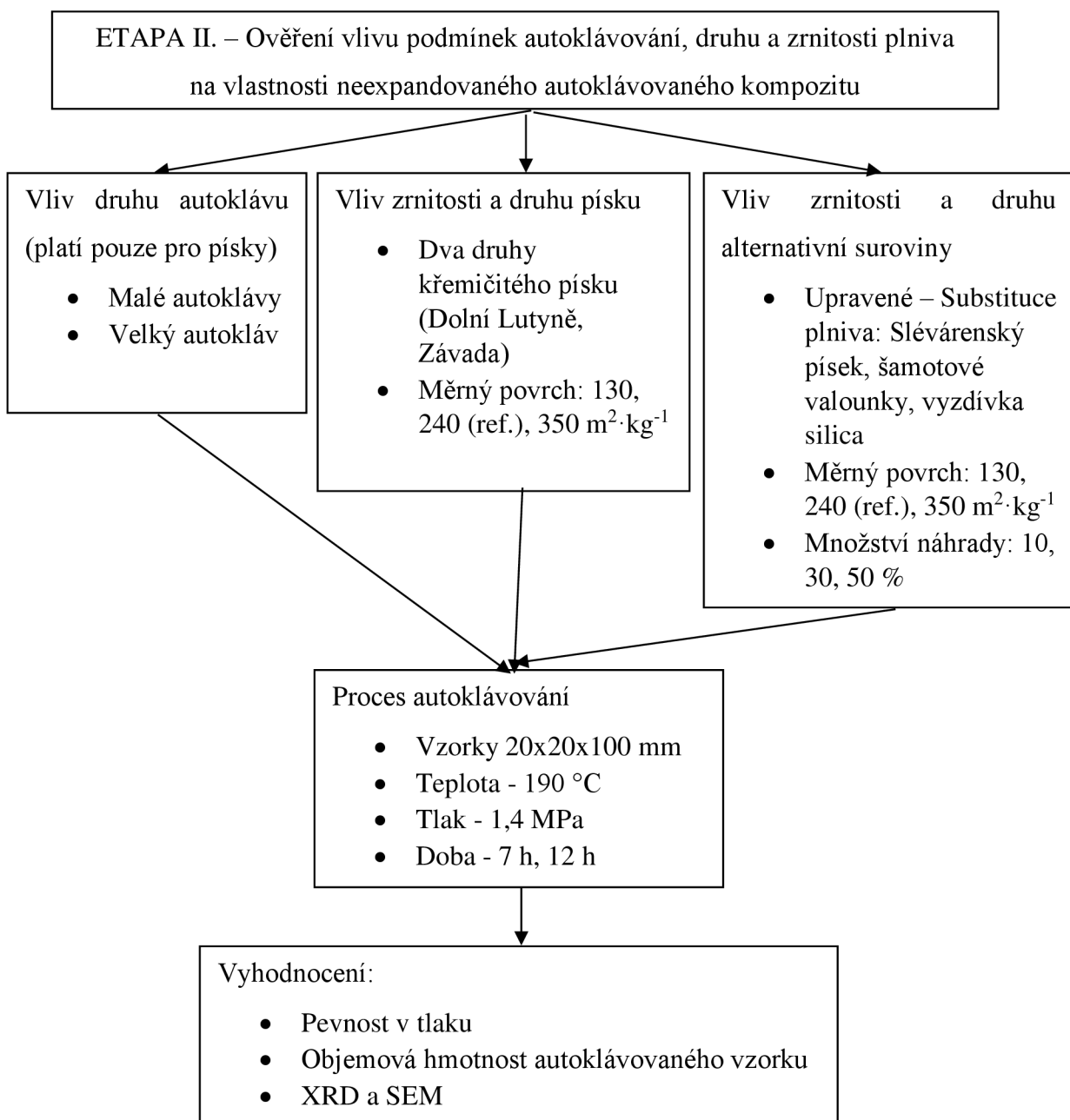
5 METODIKA PRÁCE



Cílem první etapy je rozbor primárních a sekundárních surovin. Je zde určeno chemické složení všech použitých surovin. U cementu se stanoví počátek a doba tuhnutí, u vápna bude zjištěna jeho reaktivita.

Důležitá je především zrnitost použitých plniv. Vybrané písky (Dolní Lutyně, Závada) a druhotné suroviny se budou mlít na tři druhy jemností. Jejich měrný povrch se bude pohybovat kolem 130, 240 a 350 m²·kg⁻¹. Mletí bude probíhat v kulovém mlýnu.

Vybrané druhotné suroviny jsou vedlejší produkty z průmyslové výroby. V této diplomové práci bude použit slévárenský písek, šamotové valounky a vyzdívka Silica. Bližší specifikace bude uvedena v samostatné kapitole.

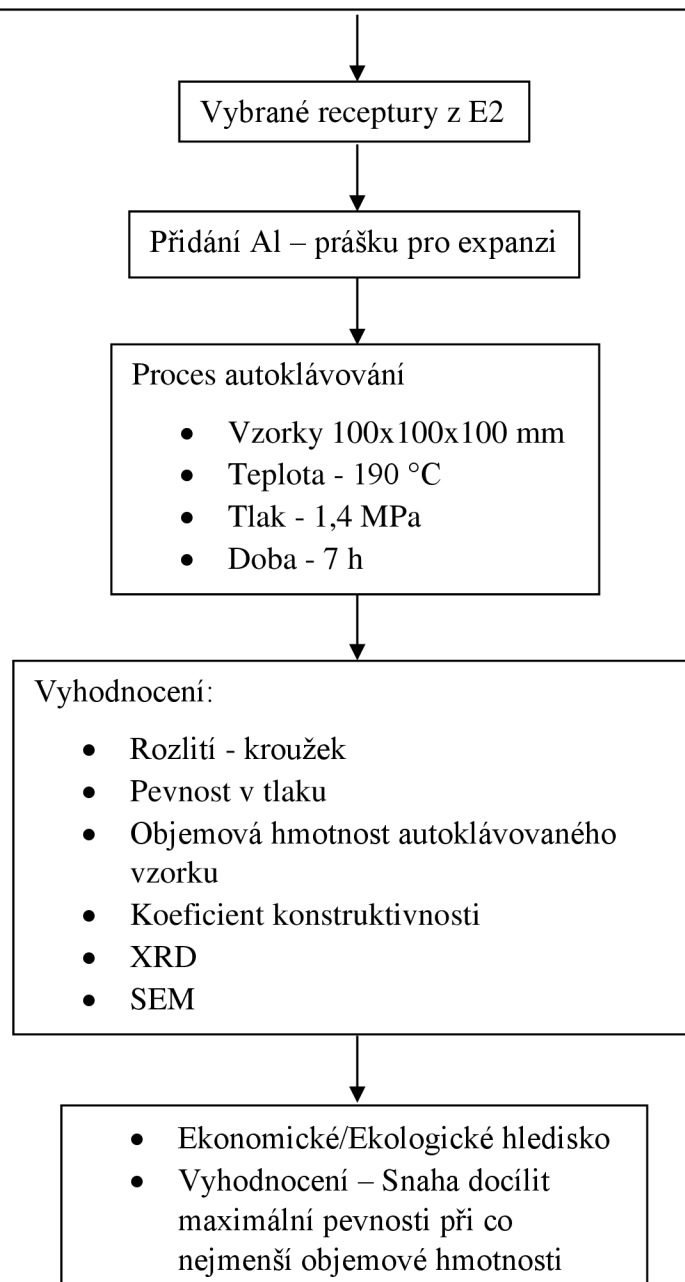


Etapa 2 se zabývá pouze výrobou pórobetonového kompozitu (nevyužívá se Al-prášek). Stanoví se vhodná receptura pro výrobu vzorků a vodní součinitel. Následuje výroba vzorků (postup je popsán v kapitole 7). Vyrobene vzorky se vysuší a zautoklávují. Poté se sledují jejich fyzikálně-mechanické vlastnosti, kvalitativní vývoj krystalů tobermoritu a vzhled krystalů.

V této etapě se jako první porovnávají dva druhy písků mezi sebou. Sleduje se vliv doby autoklávování a jemnosti mletí na výsledné fyzikálně-mechanické vlastnosti a vývoj krystalu tobermoritu. Porovnává se i vliv změny vlastností při autoklávování v malých autoklávech a větším autoklávu.

Na základě fyzikálně-mechanických výsledků a struktury vytvořených vzorků bude vybrán písek s optimálními parametry. Ten bude nahrazován druhotnou surovinou. Nahrazování bude v 10, 30 a 50 hmotnostních procentech. Z takto upravené receptury se vyrobí zkušební tělesa, která se vysuší a zautoklávují. Výsledky experimentů se vyhodnotí.

ETAPA III. – Zhodnocení vlivu expanze na vybrané vzorky autoklávovaných kompozitů



Třetí etapa bude zkoumat vybrané receptury vzorků, které budou mít v etapě 2 optimální vlastnosti. Zde již bude do směsi přidán hlinitanový prášek pro vytvoření pórobetonové struktury. Na vytvořených pórobetonových vzorcích bude sledována objemová hmotnost a pevnost v tlaku. Následně bude zhodnocena mikrostruktura vyrobených vzorků pomocí XRD analýzy a SEM snímků.

5.1 Použité zařízení a zkoušky

5.1.1 Zařízení

- **Čelistový drtič**

Předúprava surovin pro následné mletí v kulovém mlýnu probíhala pomocí čelistového drtiče BB 200 (firma Retsch). Jedná se o čelistový drtič s jednou pohyblivou čelistí nastavitelnou od 0 do 200 mm. Pro tuto práci bylo použito rozpětí čelistí 25 – 35 mm.



Obrázek 17 – Čelistový drtič BB 200 (vlevo), pohled na vnitřní čelisti drtiče (vpravo)

- **Kulový mlýn**

Pro mletí surovin byl použit laboratorní omílací buben pro diskontinuální mletí OM 20 (firma BRIO Hranice). Pro přípravu vzorků v této práci byl buben nastaven na 49 otáček za minutu, s plněním v rozmezí 5 – 10 kg. Režim byl stanoven jako optimální pro daný typ mlýnu počítačovým modelováním.



Obrázek 18 - omílací buben pro diskontinuální mletí OM 20

- **Autoklávovací zařízení (malé autoklávy)**

Pro výrobu zkušebních vzorků bude potřeba zajistit hydrotermální podmínky. Pro tento účel budou použity autoklávovací formy. Do vnitřní nádoby bude umístěno distanční tělísko, nalita destilovaná voda (10-15 % objemu nádoby) tak, aby vložený vzorek nebyl ve styku s vodou. Autoklávování proběhne v časech 7 a 12 hodin při teplotě 190 °C. Vzorky do těchto forem budou zhotoveny podle zvolených receptur v ocelových trojformách. Vzorky budou mít rozměry 20x20x100 mm.



Obrázek 19 – Autoklávovací formy [37]

- **Autoklávovací zařízení (velký autokláv)**

Pro výrobu zkušebních vzorků bude použit velký školní autokláv nacházející se ve výzkumném centru AdMaS. Parametry autoklávu:

- Nejvyšší dovolený tlak: 20 barů
- Nejvyšší dovolená teplota: + 220 °C
- Celkový objem: 275 l



Obrázek 20 – Autokláv vědeckého centra AdMaS

- **Měrná hmotnost**

Měrná hmotnost bude stanovena na přístroji AccuPyc II 1340 Pycnometer. Jedná se o automatický pyktometr.



Obrázek 21 - Pyktometr AccuPyc II 1340 Pycnometer [9]

- **Měrný povrch**

Měrný povrch bude stanoven pomocí přístroje ZEB MAXAM PC Blain Star 32. Princip měření spočívá v době průtoku vzduchu přes vzorek o dané hmotnosti a měrné hmotnosti.



Obrázek 22 - Přístroj ZEB MAXAM PC Blain Star 32 [9]

- **Distribuce velikosti částic**

Distribuce velikosti částic a zrnitost byly stanoveny laserovým granulometrem Malvern Mastersizer 2000. Přístroj pracuje na principu stínění a odrazu laserového paprsku.



Obrázek 23 - Laserový granulomet Malvern Mastersize 2000

- **Lisy – stanovení pevností**

Pro stanovení pevností na vytvořených vzorcích bude použit školní laboratorní lis. Tělesa budou uložena do ocelových pastiček o ploše 400 mm².



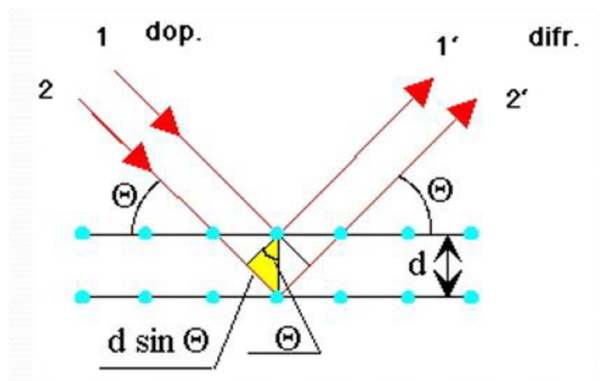
Obrázek 24 – Laboratorní školní lis (vlevo), ocelové pastičky (vpravo)

- **XRD – difrakční analýza**

Pomocí XRD – difraktometru můžeme stanovit mineralogické (fázové) složení všech látek, které mají krystalický charakter. Na vzorcích bude zjišťováno kvalitativní složení, je ale možné zjistit i kvantitu mineralogických fází v jednotlivých zkoušených materiálech.

Analýza je založená na difrakci paprsků, která nastává při splnění:

1. Podmínky, že společný úhel rozptylu obou paprsků bude roven úhlu dopadu θ původního svazku.
2. Bude splněna podmínka Braggovy rovnice $2 \cdot d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$



Obrázek 25 - ohyb (difrakce) paprsků a jejich interference [42]

Známe-li vlnovou délku λ a změříme úhel θ , můžeme určit mezimřížkovou vzdálenost d , díky které můžeme určit, jaké minerály jsou ve zkoumané látce obsaženy.



Obrázek 26 - Zařízení XRD PANalytical Empyrean, Cu – katoda $\lambda = 1,540598$ pro záření $K\alpha_1$ (vlevo) připravené vzorky v nosiči pro vyhodnocení v zařízení XRD PANalytical Empyrean (vpravo)

- **Rastrovací elektronový mikroskop**

Na vytvořených trámečcích byly získány snímky rastrovacím elektronovým mikroskopem, který dokáže snímat až sedm vzorků během jednoho měření, a to jak v nízkém, tak ve vysokém vakuu. Maximální možné zvětšení je při urychlovacím napětí 30 kV 1 000 000 ×.



Obrázek 27 - SEM Tescan MIRA3 XMU od firmy TESCAN

Skenovací elektronová mikroskopie funguje na principu detekování signálů, které primární paprsek elektronů uvolní nad povrchem preparátu. Detektory snímají sekundární a odražené elektrony, které následně elektronika zpracuje a vytvoří obraz. Ten je skládán zobrazováním jednotlivých bodů, a to řádek po řádku.

Primární paprsek vytváří na povrchu vzorku prostor, v němž dochází k interakci elektronů s hmotou. Vznikají různé signály, které jsou snímány a analyzovány jako např. charakteristické RTG záření. Jeho pomocí můžeme určit prvkové složení krystalu, na který je zaměřen paprsek elektronů.

5.1.2 Zkoušky

- **Objemová hmotnost**

Objemová hmotnost na vytvořených vzorcích se stanoví jako poměr hmotnosti a objemu suchého vzorku, vysušeného při $(40 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$. Vyjadřuje se v $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Podle normy ČSN EN 678 „Stanovení objemové hmotnosti v suchém stavu autoklávovaného pórobetonu“. Výsledná hodnota se uvádí s přesností na $5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

- **Pevnost v tlaku**

Pevnost v tlaku se vypočte z maximálního zatížení při rozdrčení tělesa. Jedná se o sílu působící na plochu. Vyjadřuje se v $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ (MPa). Vzorky autoklávovaného kompozitu z druhé etapy se vyhodnocují dle normy ČSN EN 1015-11. Vzorky z etapy

třetí se vyhodnocují dle normy ČSN EN 679 „*Stanovení pevností v tlaku autoklávovaného pórobetonu*“. Výsledná hodnota se uvádí s přesností na 0,1 MPa.

- **Nasákavost**

Pro stanovení nasákavosti bude použita norma ČSN EN 1097-6 „*Stanovení objemové hmotnosti zrn a nasákavosti kameniva*“. Suchý materiál se zváží na váze s přesností na 0,001 g. Následně se vzorek zalije destilovanou vodou a nechá 24 hodin odležet. Stanovení hmotnosti nasáklého vzorku se provádí pomocí filtrace přes filtrační papír. Vlhký filtrační papír se před filtrováním zváží. Po přefiltrování se papír i vzorkem zváží znovu, následně se odečte hmotnost filtračního papíru. Dosazením do vzorce se vypočte nasákavost daného vzorku. Výsledná hodnota se uvádí s přesností na 0,1 %.

- **Sypná objemová hmotnost**

Pro stanovení sypné objemové hmotnosti bude použita norma ČSN EN 1097-3 „*Stanovení objemové hmotnosti zrn a nasákavosti kameniva*“. Podle tabulky 1 bude zvolen objem nádoby 1 l pro kamenivo do 4 mm. Bude stanovena jak sypná objemová hmotnost volně sypaného, tak setřeseného kameniva. Sypná objemová hmotnost volně sypaného kameniva se vypočítá jako poměr hmotnosti nasypného vzorku k objemu nádoby.

- **Koeficient konstruktivnosti**

Koeficient konstruktivnosti je poměr pevnosti v tlaku a objemové hmotnosti vzorku.

$$K_k = \frac{f_c}{\rho} \cdot 100$$

K_k – koeficient konstruktivnosti [-]

f_c – pevnost v tlaku [$\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$] (MPa)

ρ – objemová hmotnost tělesa [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]

6 ETAPA I – STANOVENÍ VLASTNOSTÍ A ÚPRAVA SUROVIN

Tato etapa se zabývá rozbohem surovin, které budou použity pro experimentální činnost. Etapa je rozdělena do dvou částí. První část sleduje rozbor primárních surovin: vápno, cement a písky. Druhá část se zaměřuje na sekundární suroviny: fluidní popílek, sádrovec, slévárenský písek, šamotové valounky a vyzdívku Silica.

U písků a druhotných surovin proběhne úprava jejich zrnitosti v kulovém mlýně. Suroviny budou pomlety na tři druhy měrného povrchu a přesety přes síto.

6.1 Rozbor primárních surovin

Kapitola je věnována rozboru vstupních surovin pro výrobu pískového pórobetonu. Těmito surovinami jsou vápno, cement a křemičitý písek.

V této kapitole budou stanoveny základní vlastnosti surovin důležitých při procesu výroby pórobetonu. U vápna to je především jeho reaktivita, u cementu počátek a konec doby tuhnutí. Použitému křemičitému písku bude mletím v kulovém mlýnu upraven měrný povrch. Mimo to bude ještě stanovena měrná hmotnost, sypaná hmotnost (volně sypaná) a chemické složení. Primární suroviny jsou zvoleny dle surovin využívaných v reálné výrobě pórobetonu.

6.1.1 Vápno Beroun

V této práci bude použito nehašené vápno CL 90 - Q Beroun. Důležitým parametrem u vápna je obsah volného CaO, kdy po smísení s vodou vzniká Ca(OH)₂, který se dále podílí na vzniku tobermoritu. V níže uvedené tabulce 3 je vidět chemické složení použitého vápna.

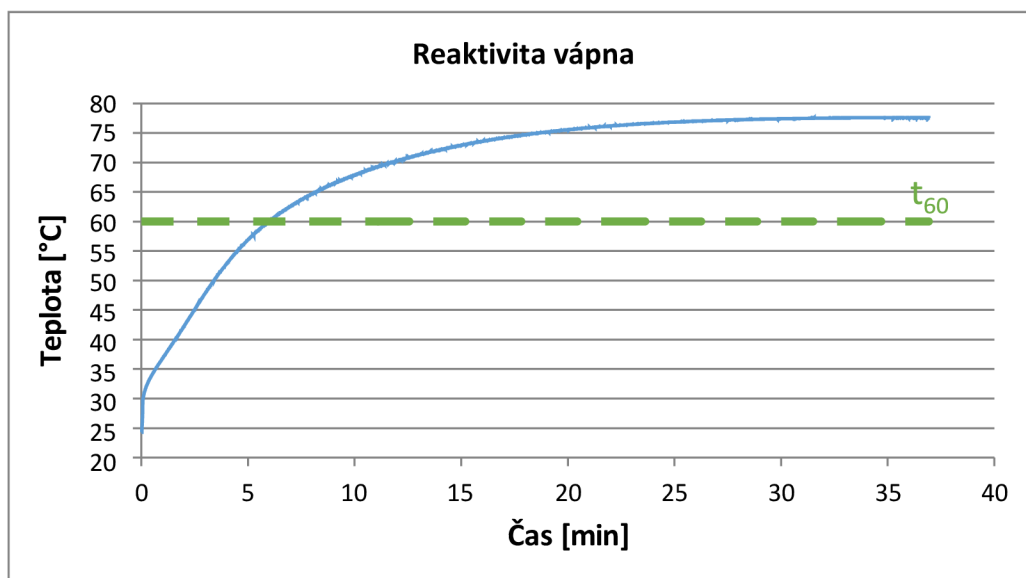
Tabulka 3 - Chemické složení vápna Beroun

Chemické složení vápna CL 90 - Q Beroun					
[% hmotnostní sušiny]					
CaO	Volné CaO	MgO	CO ₂	Sírany (SO ₃)	Ztráta žiháním při 975 °C
95,62	92,00	0,79	1,50	0,07	3,00

Reaktivita vápna je pro výrobu pórobetonu důležitá, zabraňuje totiž sedimentaci směsi, udržuje zvýšenou teplotu pórobetonové hmoty (rychlejší tuhnutí směsi a snížení rizika popraskání při vložení do autoklávu), podílí se na nakypřování směsi a správné distribuci pórů. U nás se řídí jakost vápna pro výrobu pórobetonu technickou podmínkou ČSN EN

459-2 Vápno pro výrobu pórobetonů. Rychlost a teplota hašení musí být minimálně 60 °C a v rozmezí 4 – 12 minut. (při 50 g vápna a 170 ml vody). [22]

Vápno Beroun dosáhlo teploty 60 °C za 6 min a maximální dosažená teplota byla 77,6 °C.



Graf 1 - Křivka reaktivity vápna Beroun [9]

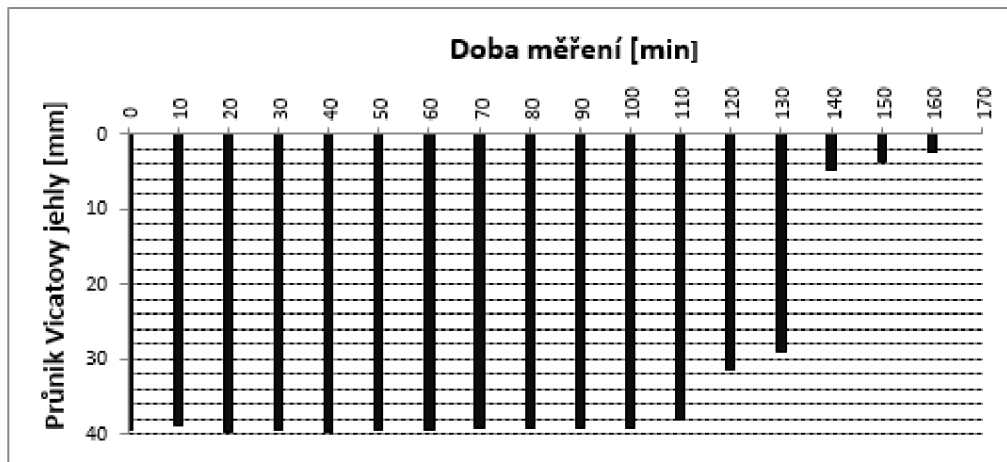
6.1.2 Cement CEM I 52,5 N - Rohožník

Jedná se portlandský cement obsahující 95 – 100 % slínku a 0 – 5 % příměsí. Cement se ve výrobě pórobetonu využívá především pro získání počátečních pevností, kdy je ve výrobě žádoucí, aby bylo možné s pórobetonovou směsí co nejdříve manipulovat. V tabulce 4 níže je vidět chemické složení použitého cementu.

Tabulka 4 - chemické složení CEM I 52,5 N - Rohožník

Chemické složení CEM I 52,5 N - Rohožník					
[%]					
CaO	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Celková síra jako (SO ₃)
64,25	5,40	2,02	19,97	3,06	2,66

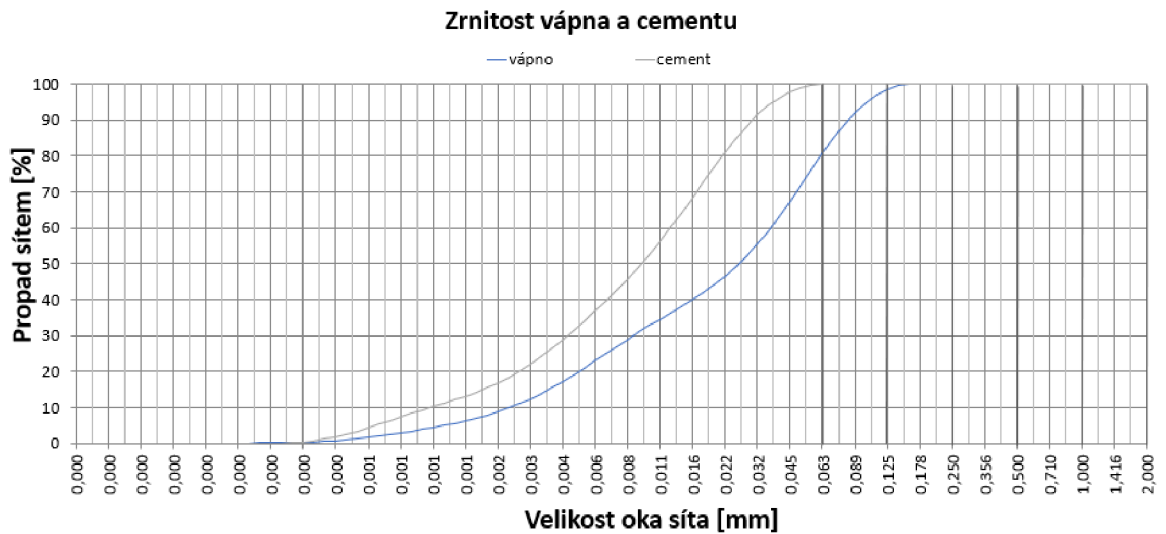
Stanovení počátku a konce doby tuhnutí použitého cementu bylo provedeno na automatickém Vicatově přístroji. Výsledkem zkoušky je graf 2.



Graf 2 - Grafické znázornění zkoušky tuhnutí cementu dle normy ČSN 193 – 3 [9]

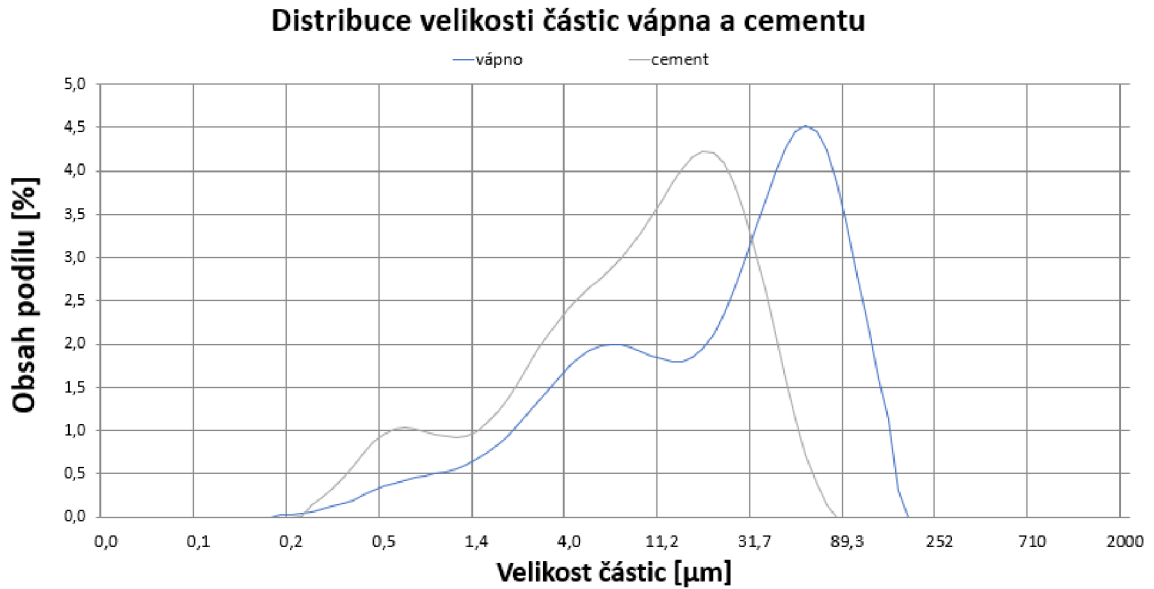
Tabulka 5 - Vyhodnocení počátku a konce doby tuhnutí CEM I 52,5 N – Rohožník [9]

Počátek doby tuhnutí [minuty]	Konec doby tuhnutí [minuty]
140	170



Graf 3 - Zrnitost vápna a cementu

Zrnitost cementu je oproti použitému vápnu jemnější z důvodu použití CEM I 52,5 N. Pro zvýšení pevnosti se zvětšuje měrný povrch cementu a tím zároveň se zvyšuje jeho jemnost.

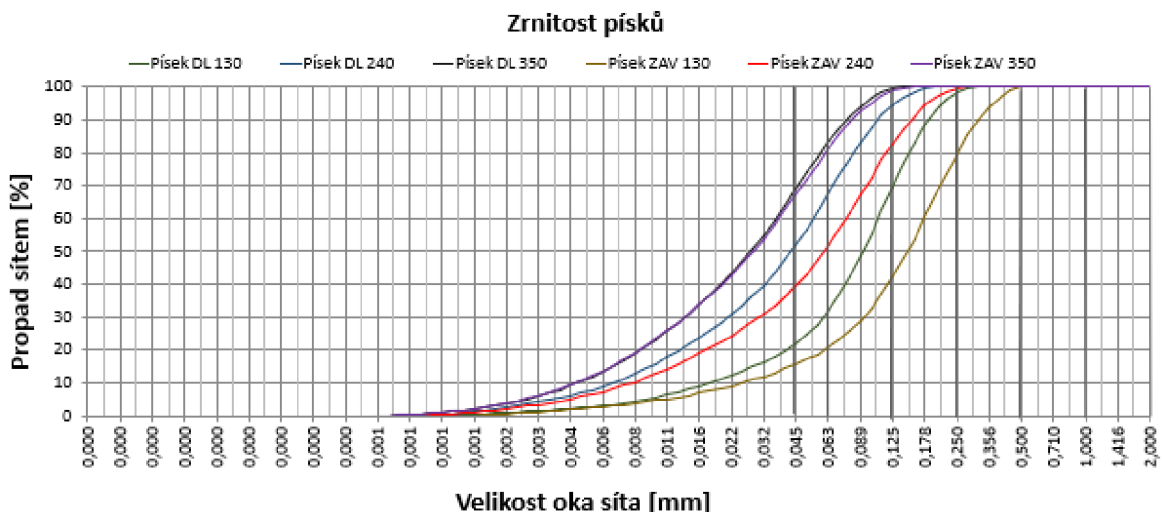


Graf 4 - Distribuce velikosti částic vápna a cementu

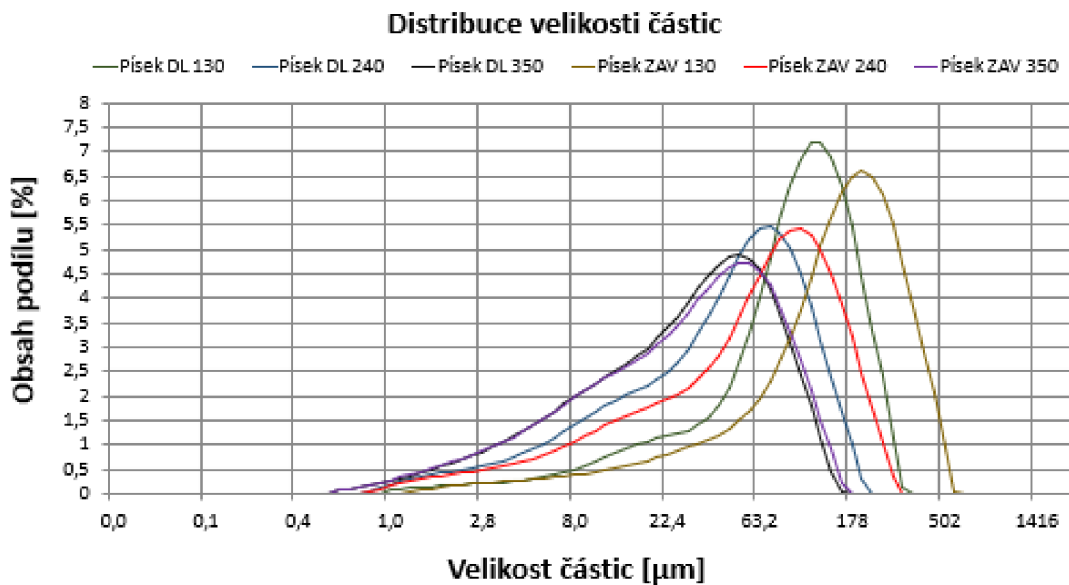
6.1.3 Křemičitý písek

V této práci byly vybrány dva druhy písků - Dolní Lutyně a Závada. Na těchto píscích byla stanovena sypná hmotnost (volně sypaná), měrná hmotnost, měrný povrch, zrnitost a distribuce velikosti částic.

Pískům byl upraven měrný povrch v kulovém mlýně na požadované tři hodnoty 130, 240 a 350 $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. V tabulce 7 je vidět chemické složení obou písků.



Graf 5 - Zrnitost jednotlivých písků (číslo u označení je měrný povrch v $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$). DL - Dolní Lutyně, ZAV - Závada



Graf 6 - Distribuce velikosti částic jednotlivých písků (číslo u označení je měrný povrch v $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$).

DL – Dolní Lutyně, ZAV – Závada

Z výše uvedených grafů vidíme, že při zvětšování měrného povrchu dochází u obou písků současně k zmenšování velikosti částic. Současně má písek Závada vyšší podíl větších zrn, to má za následek menší nasákavost.

Tabulka 6 - Fyzikální vlastnosti zvolených písků

Vzorek	Sypná hmotnost volně sypaná	Měrná hmotnost	Měrný povrch	Nasákavost
	$[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$	$[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$	$[\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}]$	$[\%]$
Dolní Lutyně	1385	2710	237	38,2
Závada	1430	2730	229	34,0

Tabulka 7 - Chemické složení písků

Vzorek	Chemické složení písků					
	[%]					
	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Celková síra jako (SO ₃)
Dolní Lutyně	0,09	1,89	0,08	94,91	0,90	0,02
Závada	0,10	1,52	0,09	95,16	1,21	0,02

Mletí křemičitých písků probíhalo v kulovém mlýnu na požadované měrné povrchy cca 130, 240 a 350 $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. Měrné povrchy byly stanoveny podle referenčního vzorku, kde jemnost křemičitého písku byla naměřena 240 $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. Pro testování vlivu jemnosti byl vybrán rozdíl mezi $\pm 110 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$.

Frakce hrubší než 4 mm se drtila nejdříve v čelistovém drtiči tak, aby zrnitost do kulového mlýna byla pod 4 mm. Následně byl písek zdrobňován v kulovém mlýně s rychlostí otáček 49 otáček za minutu. Technologie mlýna nedovoluje mletí kratší než 5 min a minimální navážka musí být optimálně v množství 5 – 10 kg. V jednotlivých intervalech byl odebrán vzorek a pomocí Blainova přístroje se stanovila měrná hmotnost. Po dosažení požadované jemnosti se obsah mlýna vysypal. Vysypání probíhalo za stejných otáček jako samotné mletí, jen se plné tělo krytu vyměnilo za tělo s oky. Písek se zachytával do zásobníku pod mlýnem. Na vysypaném písku se pro kontrolu opětovně provedlo stanovení měrné hmotnosti, poté byl písek přiset sítím s oky 1 mm. Výsledné měrné povrchy jsou uvedeny v tabulce 8 a 9.

Tabulka 8 - Úprava měrného povrchu písku Dolní Lutyně

Proces mletí písku Dolní Lutyně			
Vzorek 1	Měrný povrch		Měrný povrch po homogenizaci
	[m²·kg⁻¹]		[m²·kg⁻¹]
25 min mletí + 15 min vysypání	268	Homogenizace 3 x 10 min	364
9 min mletí	332		
10 min vysypání	348		
Vzorek 2			
36 min mletí	350		
10 min vysypání	362		
Vzorek 3		Homogenizace 3 x 10 min	237
20 min mletí	173		
6 min mletí + 10 min vysypání	270		
Vzorek 4			
23 min mletí	192		
5 min vysypání	193		
Vzorek 5		Homogenizace 3 x 10 min	113
11 min mletí	92		
5 min vysypání	95		
Vzorek 6			
12 min mletí	103		
5 min vysypání	114		

Původní měrný povrch písku Dolní Lutyně byl $22 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. Mletí probíhalo vždy v navážce 7 kg, otáčky mlýnu 49 otáček za minutu. Následná homogenizace proběhla pomocí šnekového vertikálního homogenizátoru.

Tabulka 9 - Úprava měrného povrchu písku Závada

Proces mletí písku Závada			
Vzorek 1	Měrný povrch		Měrný povrch po homogenizaci
	[m²·kg⁻¹]		[m²·kg⁻¹]
32 min mletí	338	Homogenizace 3 x 10 min	354
7 min vysypání	365		
Vzorek 2			
32 min mletí	329		
8 min vysypání	357		
Vzorek 3		Homogenizace 3 x 10 min	229
18 min mletí	211		
5 min vysypání	224		
Vzorek 4			
18 min mletí	191		
5 min vysypání	225		
Vzorek 5		Homogenizace 3 x 10 min	101
8 min mletí	87		
5 min vysypání	112		
Vzorek 6			
8 min mletí	85		
5 min vysypání	99		

Počáteční měrný povrch písku Závada byl $15 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. Mletí a homogenizace probíhala stejně jako u písku Dolní Lutyně. Na rozdíl od Dolní Lutyně však písek Závada vykazoval při delší době mletí vyšší lepivost, to má za následek vyšší dobu vysypání.

6.2 Rozbor alternativních surovin

Jako alternativní suroviny pro náhradu křemičitého písku byly zvoleny šamotové valounky, vyzdívka Silica a slévárenský písek. Některé z těchto surovin musely být před

použitím očištěny od zbytků organické hmoty a železa. Následně byla upravena jejich zrnitost a měrný povrch. Dále byla stanovena nasákavost, měrná hmotnost, měrný povrch a sypná hmotnost.

V této kapitole je proveden chemický rozbor použitého popílku a sádrovce. U popílku jsou navíc stanoveny některé fyzikální vlastnosti.

6.2.1 Energosádrovec Opatovice

Použitý energosádrovec pochází z elektrárny Opatovice. Vzniká jako vedlejší produkt při odsíření kouřových plynů. Jedná se o dihydrát síranu vápenatého s příměsí částic popílku. Konzistence jemného prášku, vlhkost se pohybuje v rozmezí 6 – 15 hmotnostních %. Sypná hustota je 950 – 1050 kg·m⁻³. [43]

6.2.2 Fluidní úletový popílek Třinec

Fluidní úletový popílek Třinec je zachycován v odlučovačích při čištění spalin z fluidního kotle. Vlivem nízké teploty spalování má tento popílek otevřenou pórovitou strukturu, což má za následek vysokou nasákavost a velký měrný povrch. Vysoký obsah síranů může mít negativní vliv na výsledné pevnosti vzorků.

Tabulka 10 – Chemické složení fluidního úletového popílku Třinec

Chemické složení fluidního popílku Třinec					
[% hmotnostní]					
CaO _{volný}	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Sírany (SO ₂)
2,95	18,00	18,70	36,20	5,48	7,53

V chemickém složení popílku Třinec si můžeme všimnout vysokého obsahu oxidu hlinitého a vápenatého. Oxid hlinitý přispívá ke stabilizaci tobermoritu, oxid vápenatý je zde ve formě měkce páleného vápna a částečně se váže se sírany a vytváří anhydrid.

Tabulka 11 - Fyzikální vlastnosti fluidního úletového popílku Třinec

Fyzikální vlastnosti fluidního popílku Třinec		
Nasákavost	Měrná hmotnost	Měrný povrch
[%]	[kg·m ⁻³]	[m ² ·kg ⁻¹]
162,8	2670	412

6.2.3 Alternativní suroviny

Vybrané alternativní suroviny byly upraveny mletím v kulovém mlýnu. Pro každou jemnost bylo naváženo přibližně 5,5 kg vzorku, který se prvně upravil na čelistovém drtiči na zrnitost 0 – 4 mm. Takto upravený vzorek se následně mletím v kulovém mlýnu domlel na požadovaný měrný povrch. Proces mletí byl stejný jako u přípravy písku. Z důvodu menší návážky suroviny jsou časy mletí surovin na požadovaný měrný povrch kratší než u písků. Nakonec byl vzorek přeseť přes síto s oky 1 mm.

Z fyzikálních vlastností byla stanovena nasákavost, sypná hmotnost, měrný povrch, měrná hmotnost a zrnitost.

Šamotové valounky – jedná se o zbytky šamotových tvárnic (cihly, trubky aj.) používaných při výrobě pískových forem sloužící jako vtokové soustavy, skrz které je rozváděn tekutý kov. Po rozebrání odlité formy zbyde vytvrzená formovací směs a střepy šamotových tvárnic (objemově asi 5 % šamotu). Samotné valounky vznikají při mechanické regeneraci formovacích směsí pojených furanovými pryskyřicemi, kdy se při průchodu dopravníkem k regenerační jednotce šamotové střepy omílají a obrušují. Takto vzniklé valounky se vyseparují jako odpad. Získaný podrcený jemný písek z furanové směsi se opětovně použije.

Tabulka 12 – Úprava měrného povrchu Šamotové valounky

Šamotové valounky	Měrný povrch	Měrná hmotnost	Sypná hmotnost	Nasákavost
	[m ² ·kg ⁻¹]	[kg·m ⁻³]	volně [kg·m ⁻³]	[%]
Vzorek 1		2730	1365	41,5
6 min mletí	113			
5 min vysypání	160			
Vzorek 2			1226	49,5
17 min mletí	248			
5 min vysypání	253			
Vzorek 3			1065	39,7
8 min mletí	118			
10 min vysypání	205			
16 min mletí	358			
5 min vysypání	370			



Obrázek 28 - Šamotové valounky – neupraveno (vlevo), upravené šamotové valounky v kulovém mlýnu měrný povrch 253 m²·kg⁻¹ (vpravo)

Tabulka 13 - Chemické složení šamotových valounků

Anorganické parametry					Celkové kovy						
Chloridy	P	SiO ₂	SO ₄ ⁽²⁻⁾	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	TiO ₂
[mg·kg ⁻¹] suš.	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
<40	<0,05	63,8	0,14	<0,1	23,2	1,18	1,66	0,949	0,334	0,247	1,28

Vyzdívka Silica – kyselá vyzdívka tavicích agregátů. Jedná se o vyzdívku tavicích pecí na bázi SiO₂. V tomto případě přesněji středofrekvenčních indukčních kelímkových pecí.

Tabulka 14 – Fyzikální vlastnosti vyzdívky Silica

Vyzdívka Silica	Měrný povrch	Měrná hmotnost	Sypná hmotnost	Nasákavost
	[m ² ·kg ⁻¹]	[kg·m ⁻³]	volně [kg·m ⁻³]	[%]
Vzorek 1*				
- min mletí	-	2750	1503	35,4
- min vysypání	146			
Vzorek 2			1276	40,8
5 min mletí	201			
5 min vysypání	268		1104	48,2
Vzorek 3				
15 min mletí	303			
5 min vysypání	326			

* Vzorek byl dvakrát drcen na nejnižší jemnost v čelistovém drtiči (cca 0 – 2,5 mm) a následně přeset přes síto s oky 1 mm. Na takto připraveném vzorku byl stanoven měrný povrch.



Obrázek 29 - Vyzdívka Silica – neupraveno (vlevo), upravená vyzdívka Silica v kulovém mlýnu měrný povrch $268 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ (vpravo)

Tabulka 15 - Chemické složení vyzdívky Silica

Anorganické parametry					Celkové kovy						
Chloridy	P	SiO ₂	SO ₄ ⁽²⁻⁾	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	TiO ₂
[mg·kg ⁻¹] suš.	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
<40	<0,05	56,1	0,17	<0,1	32,4	0,398	2,38	1,14	0,262	0,118	1,63

Slévárenský písek – jedná se o slévárenskou formovací směs obsahující křemenný písek s max. 4 % sodného vodního skla typu 40 – 42 °Bé, které je používáno k výrobě slévárenských forem pro odlévání šedé a tvárné litiny. Směs s vodním sklem je vytvrzována pomocí CO₂ (vytvřování vodního skla je způsobeno tvorbou gelu kyseliny křemičité vlivem chemické reakce). Po odlití tekutého kovu do forem a ztuhnutí odlitků jsou formy rozebrány, odlitky se dále zpracovávají a písek je odvážen jako odpadní produkt.

Tabulka 16 – Fyzikální vlastnosti písku s vodním sklem

Slévárenský písek	Měrný povrch	Měrná hmotnost	Sypná hmotnost	Nasákavost	
	[m ² ·kg ⁻¹]	[kg·m ⁻³]	volně [kg·m ⁻³]	[%]	
Vzorek 1					
10 min mletí	103	2860	1296	43,5	
5 min vysypání	143				
Vzorek 2					
20 min mletí	245		1155	45,5	
5 min vysypání	261				
Vzorek 3					
27 min mletí	341	1024	40,3		
5 min vysypání	371				



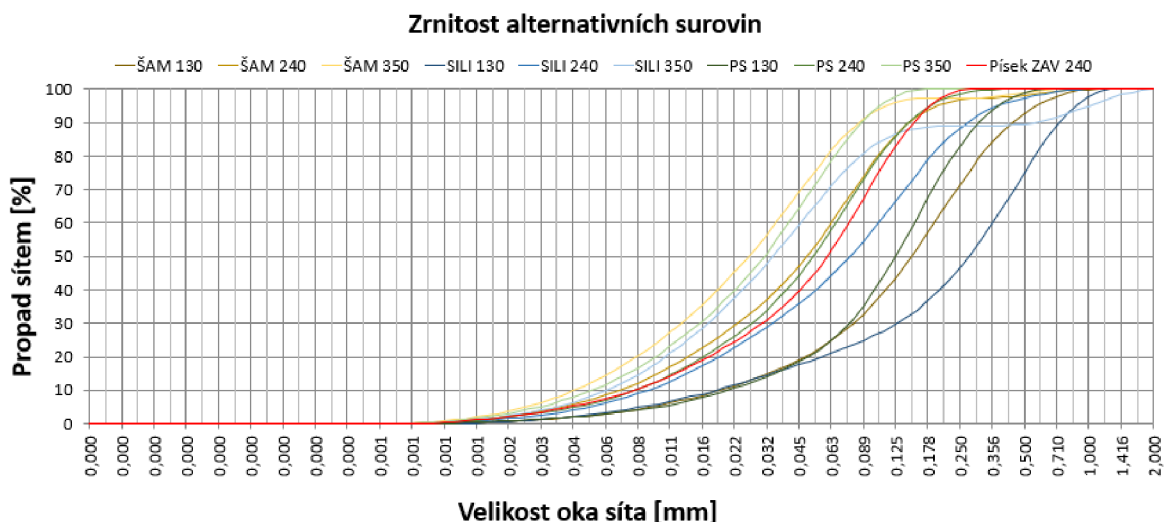
Obrázek 30 – Slévárenský písek – neupraveno (vlevo), upravený slévárenský písek v kulovém mlýnu měrný povrch $261 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ (vpravo)

Tabulka 17 - Chemické složení písku s vodním sklem

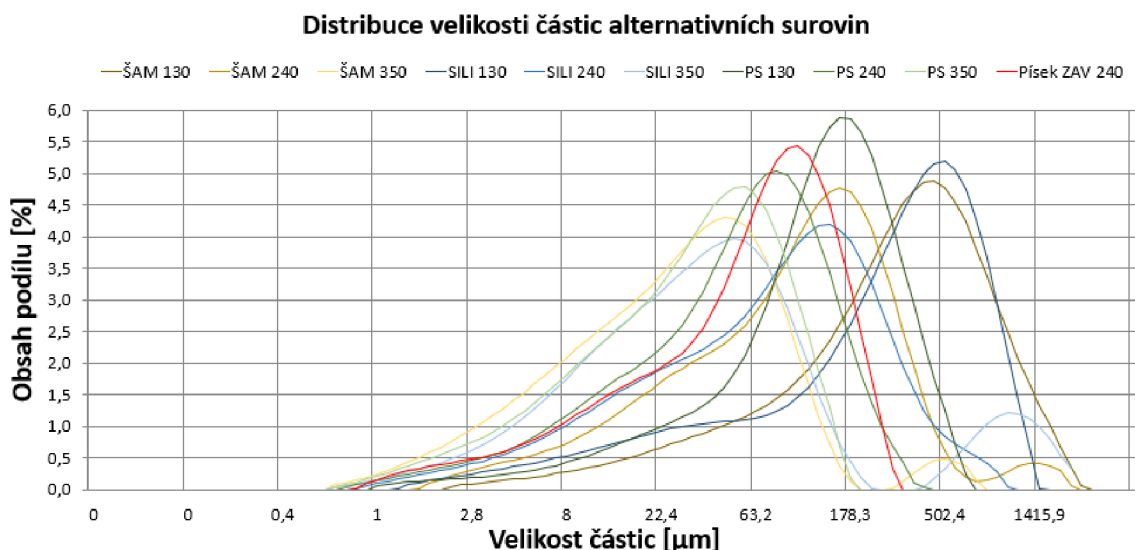
Anorganické parametry					Celkové kovy						
Chloridy	P	SiO ₂	SO ₄ ⁽²⁻⁾	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	TiO ₂
[mg·kg ⁻¹] suš.	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
54	<0,05	82,7	0,1	<0,1	1,51	0,303	2,63	0,453	0,5289	0,233	0,0904

Při porovnání chemického složení alternativních surovin má slévárenský písek nejvíce oxidu křemičitého (82,7 %), čímž nejméně ovlivní C/S poměr při náhradě písku. Naopak vyzdívka Silica má pouze 56,1 % oxidu křemičitého, zvedne se tak tak poměr C/S, což může vést k oslabení struktury čerstvé směsi. Nedostatečně pevná struktura nedokáže udržet vodík uvolněný při reakci vápna a Al-prášku a dojde tak ke zhroucení pórobetonové struktury.

Vyzdívka Silica má naopak nejvyšší obsah oxidu hlinitého. Ionty Al³⁺ mohou výrazně zrychlit konverze CSH gelu na Al-tobermorit, čímž se zvýší mezimřížková vzdálenost mezi sousedícími listky vápníku. Současně může mít zvýšený obsah hlinitanových iontů vliv na konečnou morfologii tobermoritu. Krystaly tobermoritu jsou pak tenčí.



Graf 8 - Zrnitost alternativních surovin (číslo u označení je měrný povrch v $m^2 \cdot kg^{-1}$). ŠAM – šamotové valounky, SILI – vyzdívka Silica, PS – slévárenský písek



Graf 7 - Distribuce velikosti částic alternativních surovin (číslo u označení je měrný povrch v $m^2 \cdot kg^{-1}$). ŠAM – šamotové valounky, SILI – vyzdívka Silica, PS – slévárenský písek

Na upravených druhotných surovinách byl proveden síťový rozbor a stanovena zrnitost a distribuce částic. Z grafu zrnitosti je patrné, že při zvětšování měrného povrchu druhotných surovin se zvětšuje podíl jemných částic. Při srovnání druhotných surovin s použitým pískem ZAV 240 vidíme, že nejbližší zrnitostí i distribucí částic mu je PS 240.

Z distribuce velikosti částic je vidět, že u měrného povrchu $240 m^2 \cdot kg^{-1}$ jsou nejvíce zastoupeny částice o velikosti 63 – 175 μm , přičemž nejvíce těchto částic má právě referenční písek.

7 ETAPA II – OVĚŘENÍ VLIVU PODMÍNEK AUTOKLÁVOVÁNÍ, DRUHU A ZRNITOSTI PLNIVA NA VLASTNOSTI AUTOKLÁVOVANÉHO KOMPOZITU

Etapa dvě se zabývá výrobou zkušebních vzorků ze surovin, které byly popsány v etapě jedna. Přitom se sleduje vliv jemnosti mletí, druhu a množství náhrady písku alternativní surovinou. Na vyrobených vzorcích se stanovuje pevnost v tlaku, objemová hmotnost, XRD a REM.

7.1 Návrh receptury, výroba vzorků

Tato kapitola se zabývá volbou receptury pro výrobu autoklávovaných kompozitů a následným postupem výroby.

7.1.1 Návrh receptury

Referenční receptura je stanovena podle reálné receptury pro výrobu pórobetonu. V této etapě však není použit hliníkový prášek a plastifikační přísada. Nevytváří se tedy makropórovitá struktura. Oba druhy písku byly navažovány ve třech různých jemnostech.

Tabulka 18 – Podíl surovin pro výrobu referenčního vzorku druhé etapy v %

Surovina	Podíl v receptuře
Cement	14,0
Vápno	7,8
Fluidní popílek	2,0
Sádrovec	3,3
Písek	72,9

Referenční receptura není sestavena na základě molárního poměru C/S. V ideálním případě je poměr $C/S = 0,83$. Při tomto poměru by však v receptuře chyběla křemičitá složka, která vytváří pevnou strukturu při nakyprování a tuhnutí směsi. Vodík vytvořený reakcí vápna a hliníkového prášku by se v nedostatečně zatuhlé struktuře neudržel, což by mělo za následek zborcení pórobetonové struktury. Z tohoto důvodu je zvolena experimentálně ověřená receptura, jejíž výsledný molární poměr $C/S = 0,22$.

Pro výrobu vzorků zůstává cement, vápno, fluidní popílek a sádrovec stále konstantní, mění se pouze navážky písku a alternativních surovin. To má vliv na molární poměr C/S,

kdy se s rostoucím množstvím náhrady zvětšuje poměr C/S. V této etapě však nemá tento poměr na strukturu pórobetonu velký vliv, není zde totiž použit hliníkový prášek, který by reagoval s vápnem a vytvářel tak pórobetonovou strukturu. Z důvodu návaznosti druhé etapy na etapu třetí je však molární poměr snížen již v této etapě.

Tabulka 19 - Navážky surovin pro výrobu vzorků druhé etapy s náhradou písku

Surovina	Náhrada alternativní surovinou			Jednotka
	10%	30%	50%	
Cement	14,0	14,0	14,0	[%]
Vápno	7,8	7,8	7,8	[%]
Fluidní popílek	2,0	2,0	2,0	[%]
Sádrovec	3,3	3,3	3,3	[%]
Písek	65,6	51,0	36,5	[%]
Alternativní surovina	7,3	21,9	36,5	[%]

7.1.2 Příprava vzorků

Pro druhou etapu byly připraveny vzorky 20x20x100 mm. Byla použita ocelová trojforma natřena odbedňovacím olejovým filmem.

Jednotlivé suroviny byly naváženy na laboratorních vahách s přesností na 0,1 g a homogenizovány v misce. Následně byla přidána voda do vytvoření konzistence litého těsta. Po přidání vody se směs míchala 2 minuty a následně se nalila do připravených forem. Stanovený vodní součinitel lze vidět v tabulce 20.

Tabulka 20 - Vodní součinitel směsi s použitím písku DL, ZAV a odpovídající jemnosti mletí

Vodní součinitel					
DL 140	DL 240	DL 340	ZAV 140	ZAV 240	ZAV 340
0,43	0,46	0,50	0,40	0,43	0,47

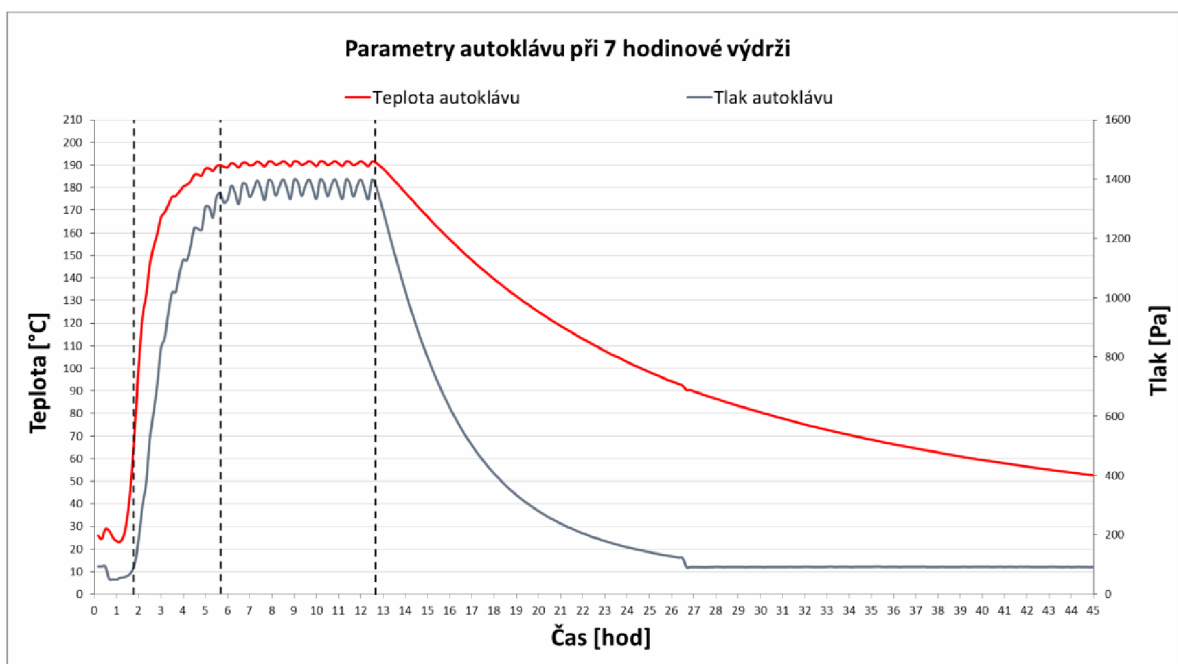
Pro odstranění případných vzduchových bublin se forma ze dvou protilehlých stran nadzvedla do výšky 5 cm a nechala volně spadnout na podložku. Poté se směs nechala 30 minut zavadnout a následně se špachtlí pilovitým pohybem odstranil přebytek směsi.

Takto připravené vzorky se přikryly igelitem (zabránění rychlému vysychání). Po 24 hodinách se vzorky odformovaly a uložily do zracího boxu při pokojové teplotě. Následovalo autoklávování vzorků v autoklávu.

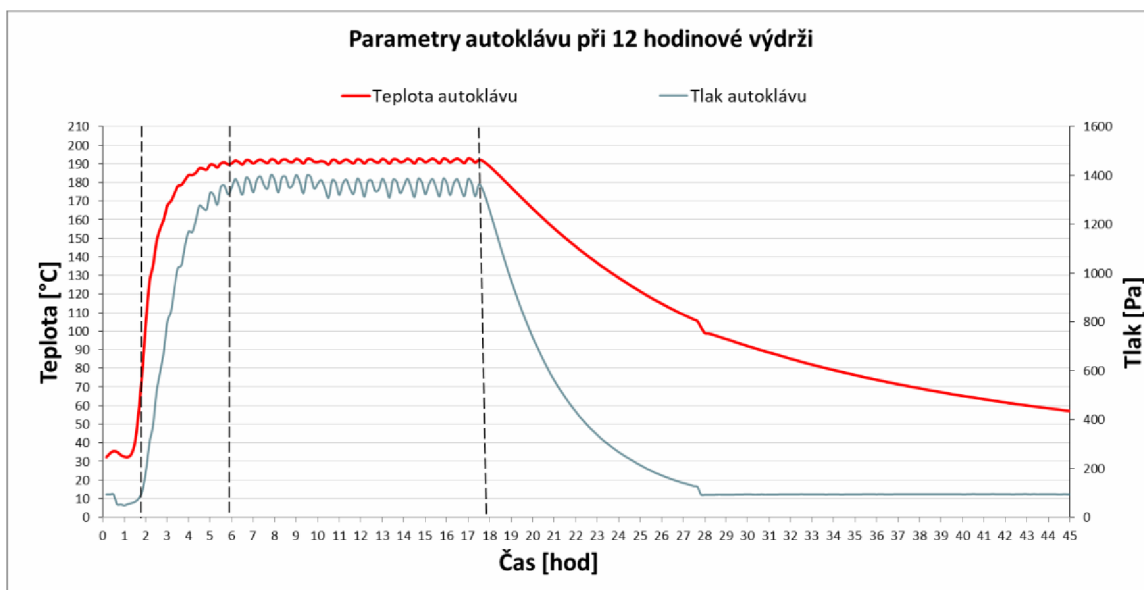
Autoklávování v malých autoklávech probíhalo při izotermní výdrži (190 °C) 7 a 12 hodin. Temperování komory na požadovanou teplotu trvalo přibližně 20 minut,

chlazení bylo pozvolné a trvalo 8 hodin. Autoklávované vzorky se následně umístily na 24 hodin do sušárny (teplota v sušárně 90 – 100 °C).

Autoklávování v laboratorním autoklávu probíhalo při izotermní výdrží (190 °C) 7 a 12 hodin. Teplota 190 °C je stanovena z důvodu dostatečného prohřátí vzorků, opírá se o reálnou teplotu používanou při výrobě pórobetonů. Izotermní výdrž 7 hodin je stanovena podle reálné doby používané při průmyslové výrobě pórobetonu. Dvanáctihodinová izotermní výdrž je stanovena pro ověření možného kvalitnějšího vykrytalizování tobermoritu a tím zvýšení výsledné pevnosti vzorku. Velkou výhodou tohoto autoklávu oproti malým autoklávům je možnost zaznamenání celkového procesu autoklávování.



Graf 9 - Parametry autoklávu při 7 hodinové výdrží na teplotě 190 °C [9]



Graf 10 - Parametry autoklávu při 12 hodinové výdrží na teplotě 190 °C [9]

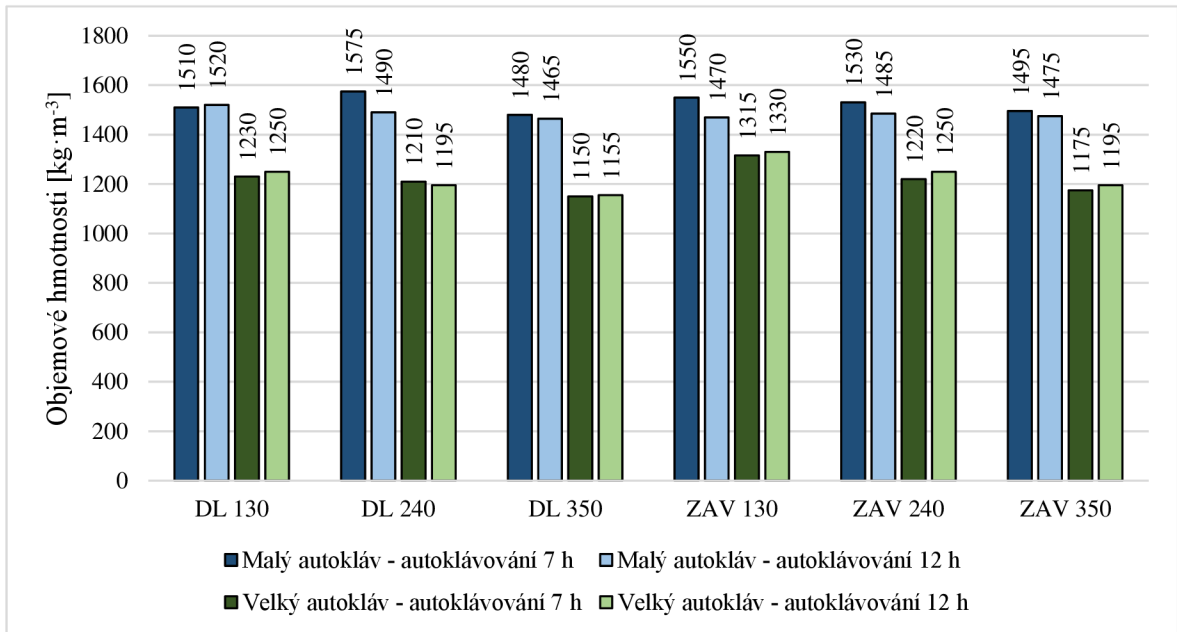
Z důvodu technického omezení laboratorního autoklávu je čas vakuování na –0,5 baru, následný nárůst teploty na 190 °C a konečné hlazení delší než při reálné výrobě.

Autoklávané vzorky se následně umístily na 24 hodin do sušárny (teplota v sušárně 90 – 100 °C).

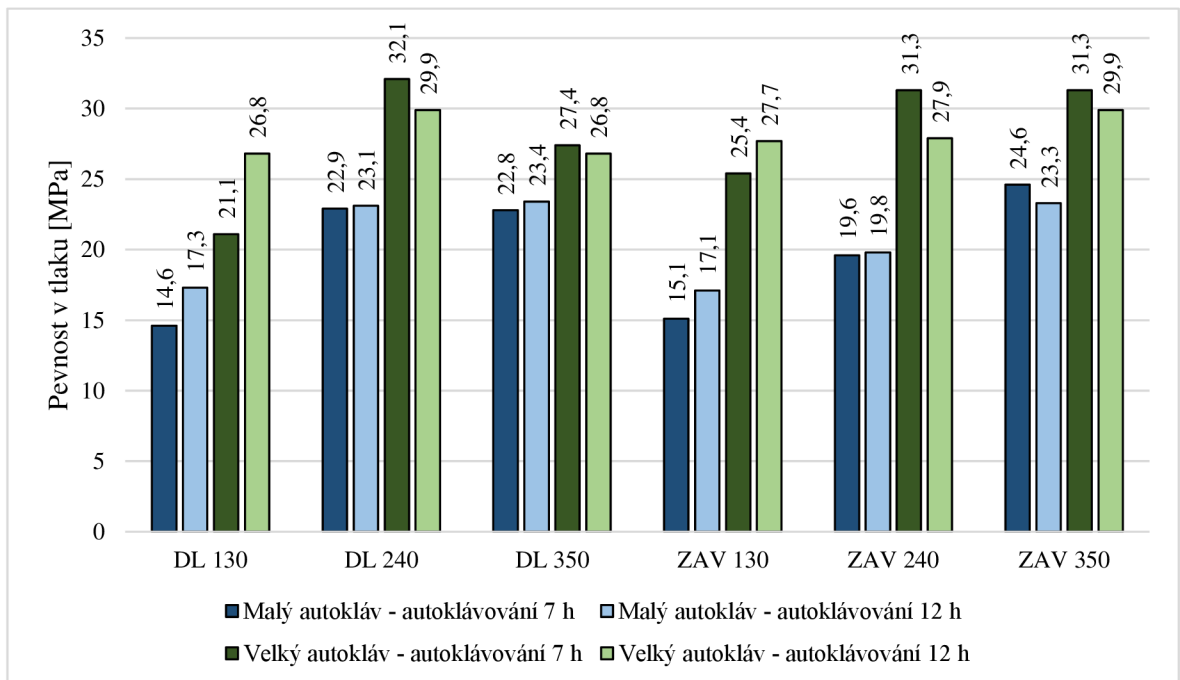
7.2 Porovnání autoklávů a druhu křemičitého písku

Pro porovnání vhodnosti použitého autoklávu byly vzorky písků DL a ZAV (všechny tři druhy jemností) autoklávány jak v malých autoklávech, tak ve velkém laboratorním autoklávu. Byla vyhodnocena objemová hmotnost, pevnost v tlaku, koeficient konstruktivnosti a mikrostruktura autoklávaných vzorků.

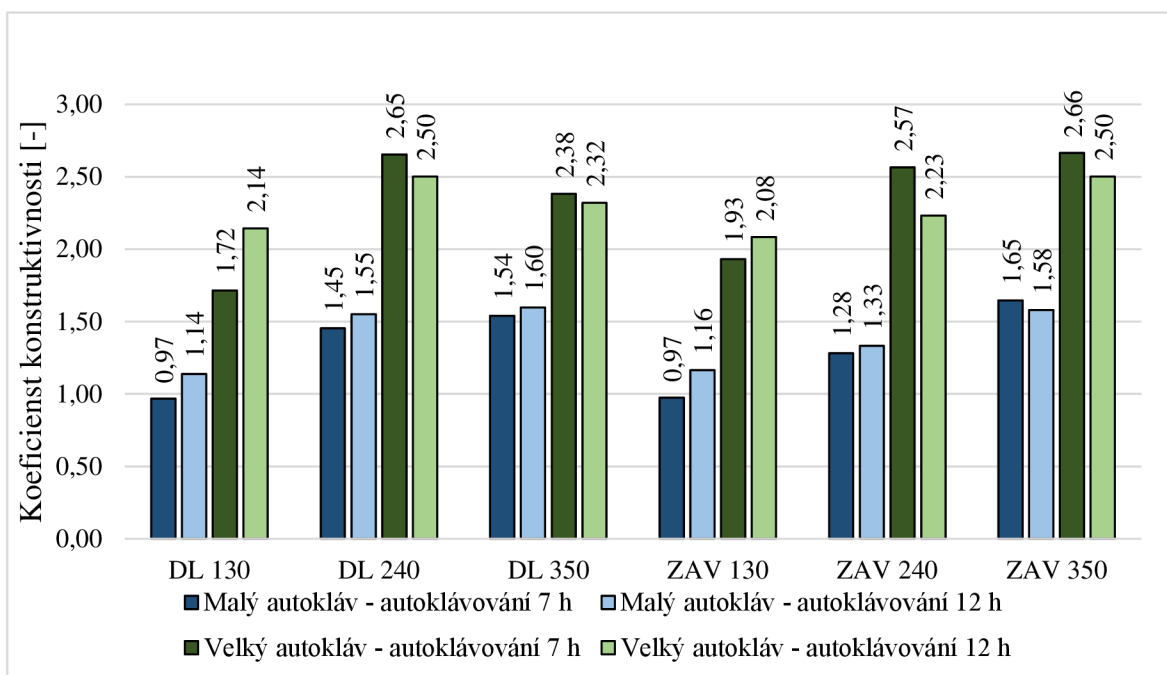
7.2.1 Fyzikálně-mechanické vlastnosti



Graf 12 – Objemové hmotnosti jednotlivých autoklávovaných vzorků. (DL – křemičitý písek Dolní Lutyně, ZAV – křemičitý písek Závada). Číslo odpovídá hodnotě měrného povrchu daného písku.



Graf 11 – Pevnosti v tlaku jednotlivých autoklávovaných vzorků. (DL – křemičitý písek Dolní Lutyně, ZAV – křemičitý písek Závada). Číslo odpovídá hodnotě měrného povrchu daného písku.



Graf 13 - Koefficient konstruktivnosti jednotlivých autoklávovaných vzorků (DL – křemičitý písek Dolní Lutyně, ZAV – křemičitý písek Závada). Číslo odpovídá hodnotě měrného povrchu daného písku.

Při porovnání vlivu typu použitého autoklávu je z výše uvedených grafů na první pohled zřejmé, že vzorky autoklávované ve větším autoklávu vykazují všechny menší objemové hmotnosti a současně větší pevnosti než vzorky autoklávované v malých autoklávech. Z toho plyne, že koefficient konstruktivnosti je vyšší u vzorků autoklávovaných ve velkém autoklávu. Pro další výrobu vzorků byl tedy vybrán proces autoklávování ve velkém laboratorním autoklávu, ze kterého jsou výsledky snadněji přenositelné do reálných podmínek výroby.

Vliv doby autoklávování byl patrný především u vzorků s měrným povrchem kolem $140 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, prodloužení izotermické výdrže z 7 na 12 hodin mělo pozitivní vliv na výsledné pevnosti. To dokazuje, že jemnost mletí vstupních surovin má vliv na rychlost reakcí probíhajících ve vzorcích a vykrytalizování tobermoritu. U jemnějších měrných povrchů už měla delší doba autoklávování negativní vliv na fyzikálně-mechanické vlastnosti.

Vliv typu písku, který bude dále použit jako referenční, pro všechny další vzorky již tak jednoznačný nebyl. Pro zvolení referenčního písku se vycházelo již jen z výsledků vzorků autoklávovaných ve velkém autoklávu.

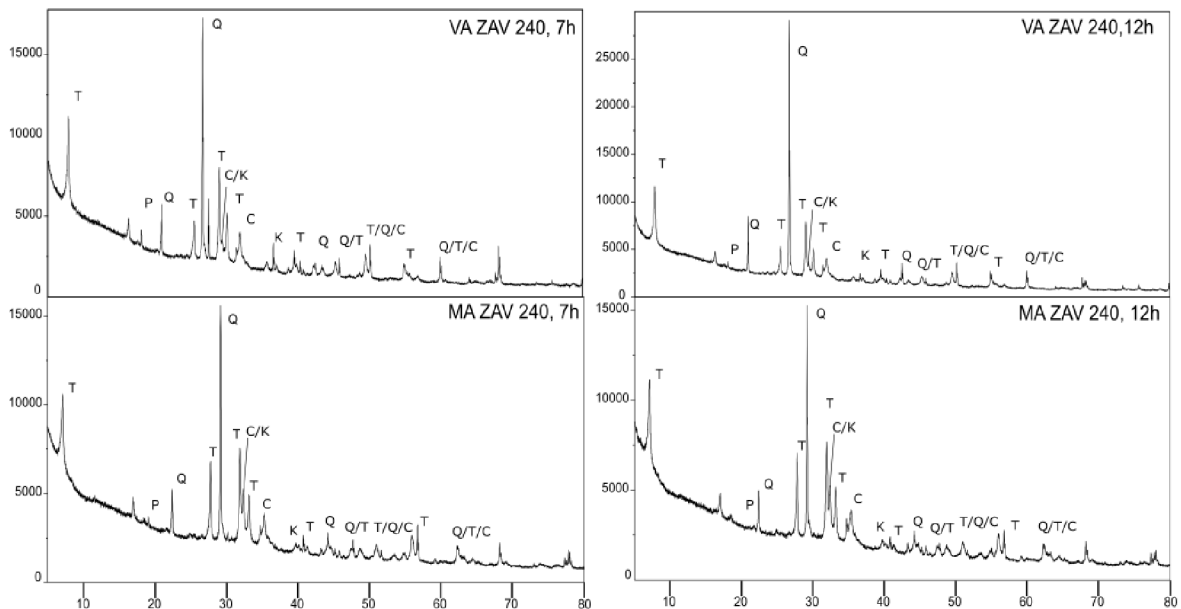
Výsledky objemových hmotností se u obou písků liší jen nepatrně. Nejnížší objemovou hmotnost $1150 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ měl vzorek s pískem DL 350 autoklávovaný 7 hodin,

nejvyšší objemovou hmotnost $1255 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ měl vzorek s pískem ZAV 240 autoklávovaný 12 hodin.

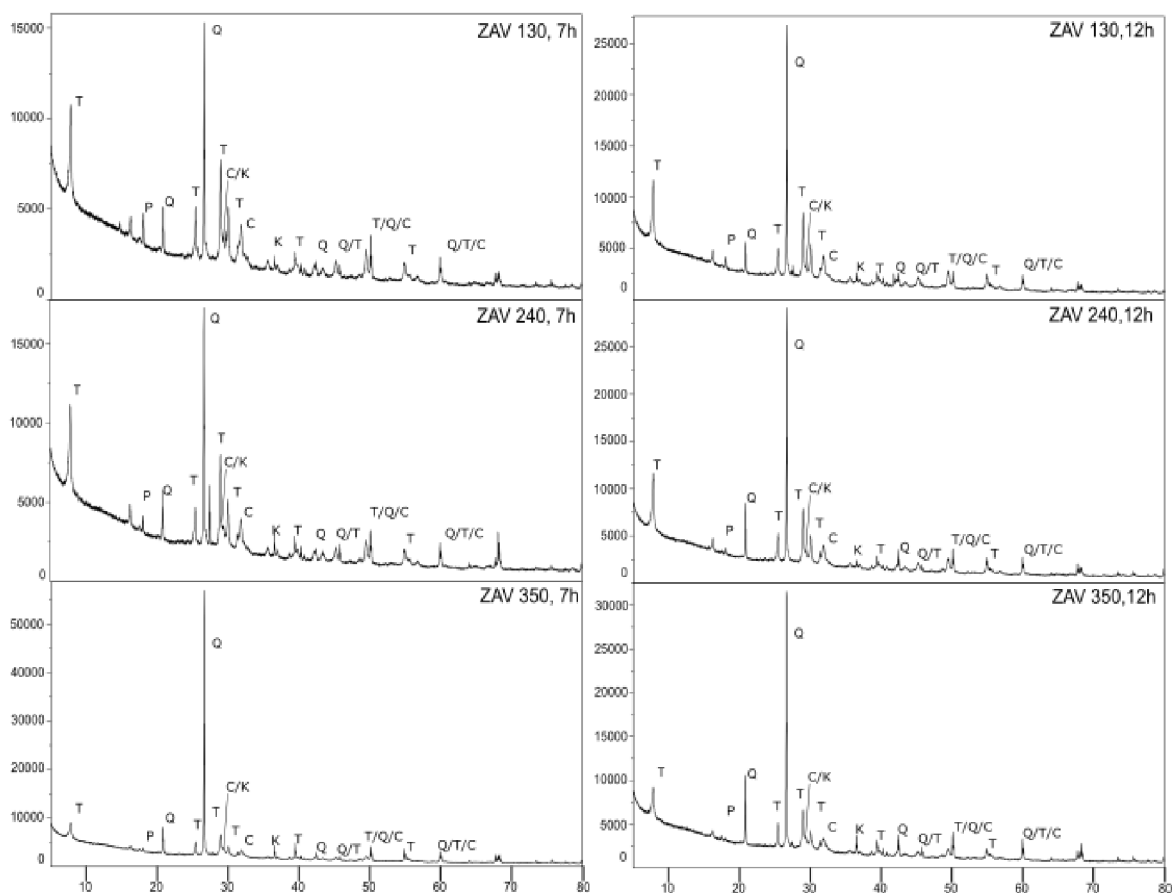
Pevnost v tlaku jednotlivých vzorků se lišila více. Maximální pevnosti dosáhl vzorek DL 240 – 32,1 MPa při době autoklávování 7 hodin, nejmenší pevnost měl vzorek DL 130 – 21,1 MPa při době autoklávování 7 hodin. Při hodnocení vlivu jemnosti mletí křemičitých písků na výslednou pevnost je z grafu patrné, že v případě písku Dolní Lutyně se jako ideální měrný povrch jeví $240 \text{ m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$, zvýšení jemnosti mělo na konečnou pevnost vzorků s pískem DL nepříznivý vliv. Naopak u vzorků s pískem ZAV se zvýšení jemnosti mletí projevilo příznivě, nezvýšila se pevnost vzorku, nicméně se zvýšil koeficient konstruktivnosti.

Pro další výrobu vzorků byl vybrán písek ZAV 240. Důvodem byly menší rozdíly výsledných pevností v závislosti na měrném povrchu oproti písku DL a současně kratší doba úpravy měrného povrchu písku ZAV. Tato skutečnost má vliv na rychlost a náročnost reálného výrobního procesu. Ze stejného důvodu byl také jako referenční zvolen střední měrný povrch písku ZAV, při dalším upravování již nebyl nárůst koeficientu konstruktivnosti tak velký, aby bylo potřeba výrobu prodlužovat a zdražovat.

7.2.2 XRD analýza



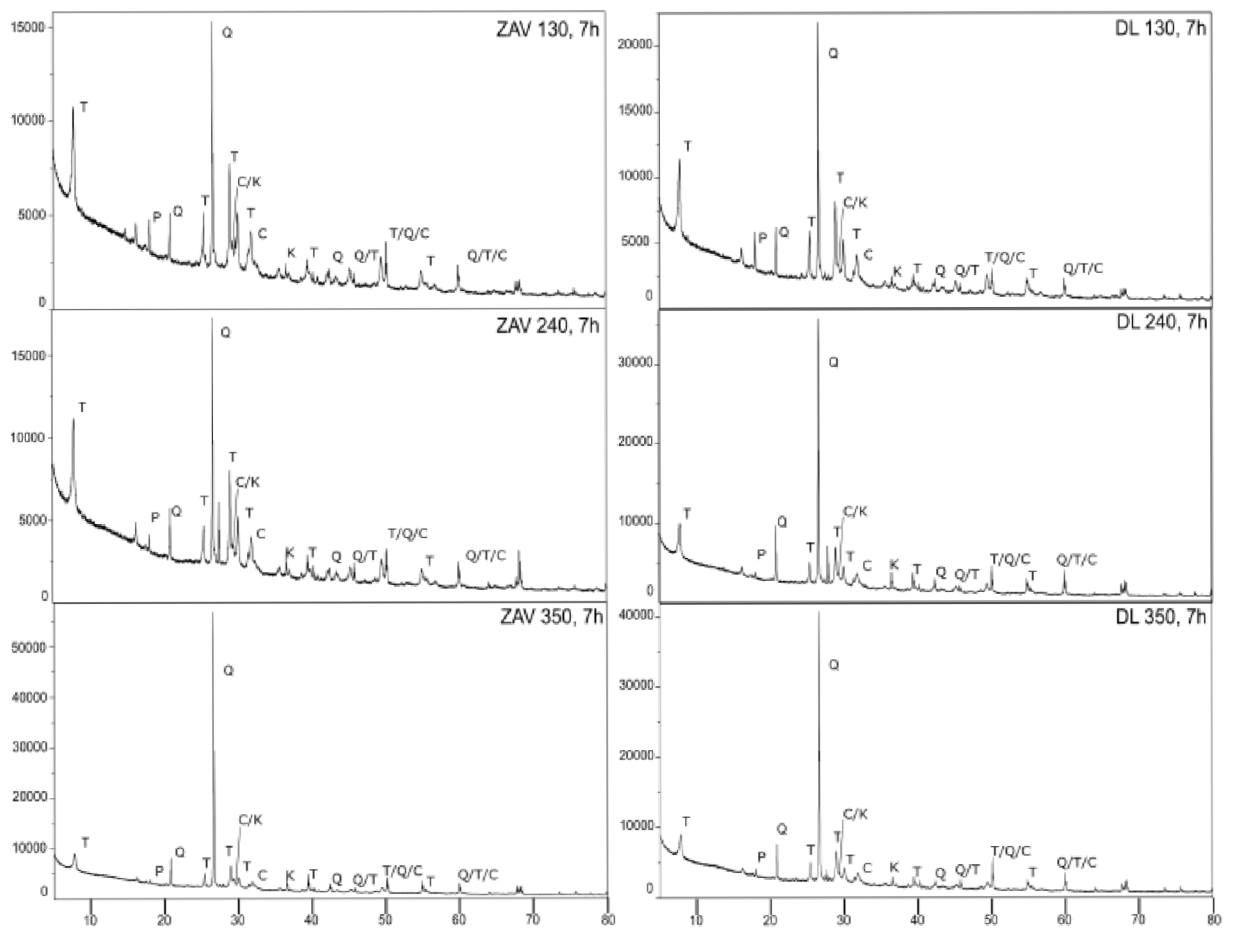
Obrázek 31 – Snímek rentgenogramu. Porovnání druhu autoklávu, malý autokláv (MA), velký autokláv (VA). Použit křemičitý písek Závada (ZAV). Číslo za označením je měrný povrch písku v $\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$. Izotermická výdrž byla 7 a 12 hodin. Q – křemen, T – tobermorit, C – CSH fáze, K – kalcit, P – portlandit



Obrázek 32 – Snímek rentgenogramu. Porovnání doby izotermické výdrže. Požitý křemičitý písek Závada (ZAV). Číslo za označením je měrný povrch písku v $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. Izotermická výdrž byla 7 a 12 hodin. Q – křemen, T – tobermorit, C – CSH fáze, K – kalcit, P – portlandit

Výsledky XRD ukázaly, že s delším časem se difrakční linie tobermoritu zintenzivní (více u vzorků s menším měrným povrchem). Z toho vyplývá, že při větším měrném povrchu již není potřeba izotermickou dobu výdrže při autoklávování prodlužovat. Tobermorit má při měrném povrchu kolem $240 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ dostatek času ve směsi vykrytalizovat.

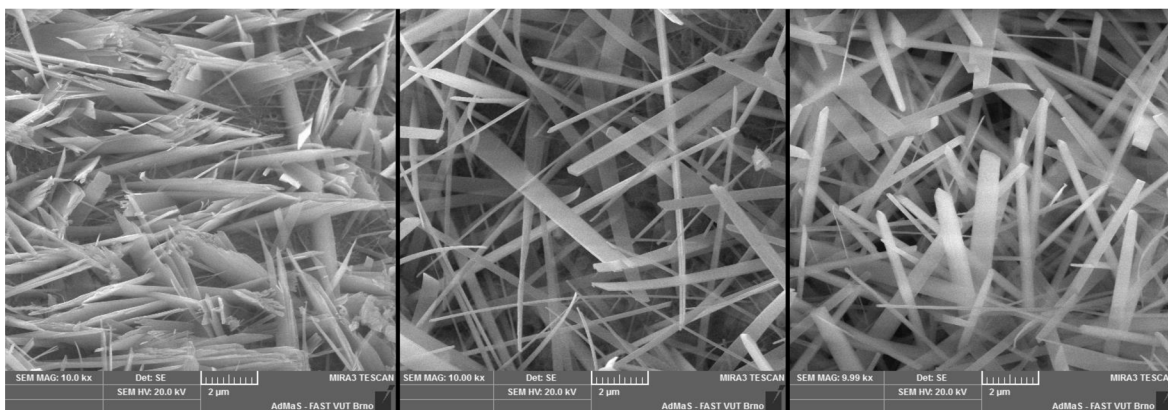
Při přesném vyhodnocení difrakční linie tobermoritu počítačovým programem zjistíme, že nejintenzivnější difrakční linii měl vzorek ZAV 130 (12 h autoklávování) – 11 650. Zvětšení měrného povrchu současně s dobou autoklávování mělo na konečné vzorky negativní vliv. V případě doby autoklávování byla nejvyšší intenzita difrakční linie tobermoritu naměřena u vzorku ZAV 240 – 11 250, u vzorku ZAV 350 byla intenzita 9 000. Z uvedeného vyplývá, že zvětšování měrného povrchu při době autoklávování 7 h není vhodné.



Obrázek 33 – Snímek rentgenogramu. Porovnání druhu křemičitého písku Závada (ZAV) a Dolní Lutyně (DL). Číslo za označením je měrný povrch daného písku v $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. Izotermická výdrž byla konstantní 7 hodin. Q – křemen, T – tobermorit, C – CSH fáze, K – kalcit, P – portlandit

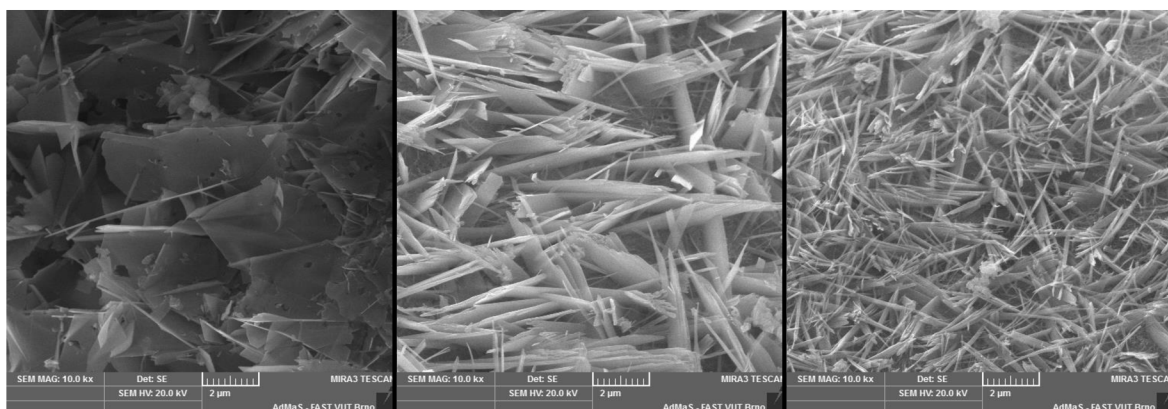
Porovnáním intenzit tobermoritu dle druhu písku zjistíme, že nejvyšší intenzitu měl vzorek DL 130 – 11 375 (ZAV 130 – 10 750). Pokud ale zvětšíme měrný povrch na $240 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, intenzita u písku ZAV vzroste na 11 250, kdežto u písku DL klesne na 10 000. Dalším zvětšením měrného povrchu již klesne intenzita difrakční linie tobermoritu u obou písků na 9 000.

7.2.3 SEM rozbor mikrostruktury



Obrázek 34 - Snímek elektronovým mikroskopem TESCAN, zvětšení 10 000 x. Vlevo vzorek ZAV 240, 7h, uprostřed vzorek ZAV 240, 12 h, vpravo vzorek MA ZAV 240, 7h.

Při porovnání vzhledu krystalů tobermoritu s rozdílnou dobou izotermické výdrže vidíme, že při delší době autoklávování vznikají jehličkové krystaly. V případě 7 hodinové izotermické výdrže jsou krystaly spíše destičkového tvaru. Pro měrný povrch $240 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ je tedy vhodnější kratší doba autoklávování. Na snímku vzorku z malého autoklávu vidíme důsledkem rozdílného náběhu teplot a doby izotermické výdrže laťkovité krystaly tobermoritu. Prostředí malého autoklávu totiž nelze oproti velkému laboratornímu autoklávu ovlivnit.



Obrázek 35 - Snímek elektronovým mikroskopem TESCAN, zvětšení 10 000 x. izotermická výdrž 7 h. Vlevo vzorek ZAV 130, uprostřed vzorek ZAV 240, vpravo vzorek ZAV 350.

Srovnání obrázku 35 potvrzuje, že zvětšováním měrného povrchu urychlujeme vývoj krystalu tobermoritu. Při pohledu na vzorek ZAV 130 vidíme nedokonale vykrytalizovaný tobermorit, důvodem je nedostatečná doba izotermické výdrže pro takto hrubý měrný povrch. U vzorku ZAV 240 je vidět ideální destičkový tvar tobermoritu. Vzorek ZAV 350 má krystaly již tenčí (jehličkového tvaru), což značí, že doba autoklávování je při tomto měrném povrchu zbytečně dlouhá.

7.3 Srovnání vlivu alternativní náhrady na výsledný pórobetonový kompozit

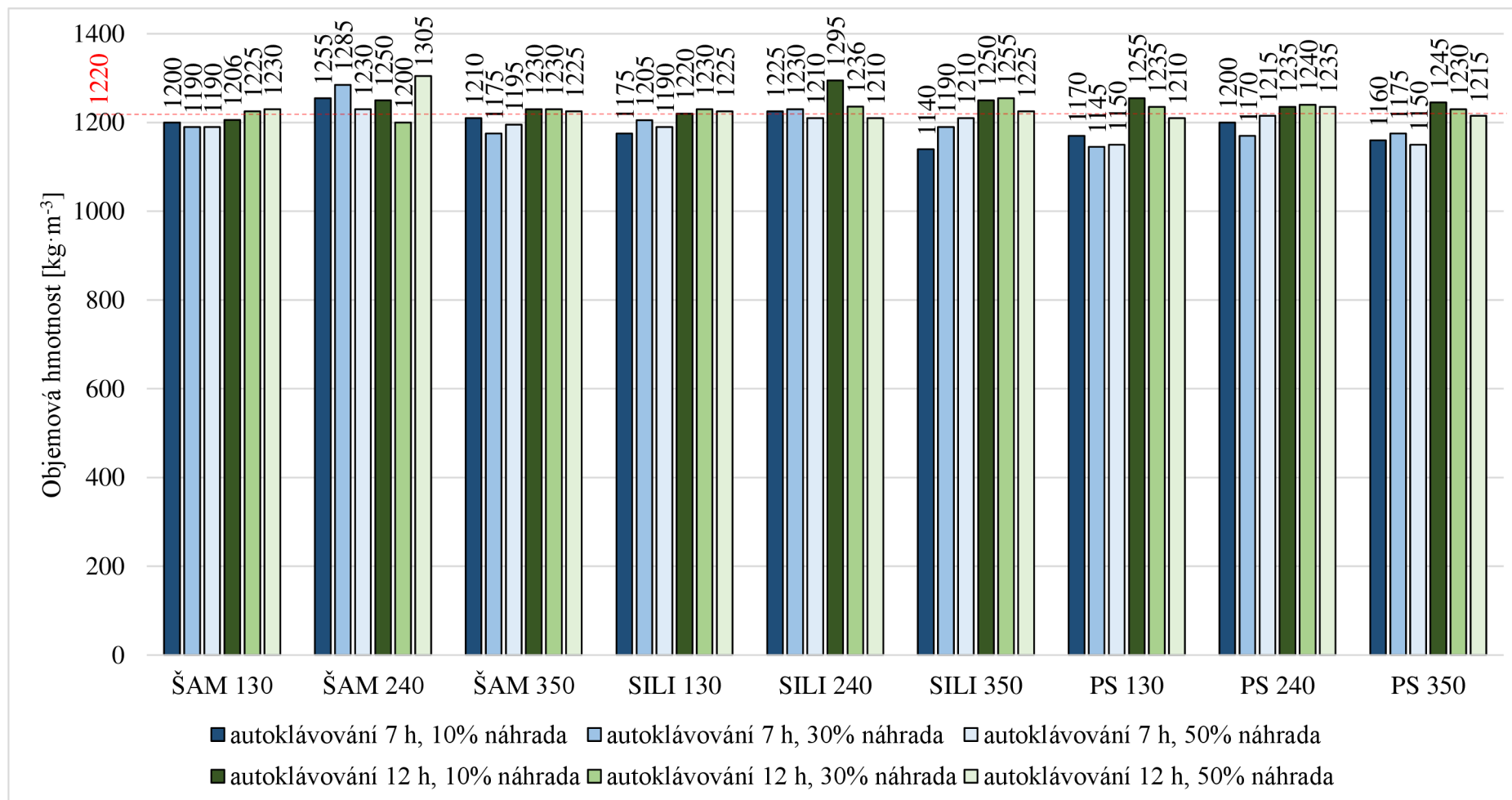
Příprava vzorků s alternativními surovinami (ŠAM – šamotové valounky, SILI – vyzdívka silica, PS – slévárenský písek) probíhala stejným způsobem jako výroba vzorku referenčního (postup přípravy autoklávovaných kompozitů je popsán v kapitole 7.1.2). Jedinou změnou bylo určení konstantního vodního součinitele pro všechny vyráběné záměsi. Ten byl zvolen stejný jako u referenčního vzorku $w = 0,43$.

Vytvořené vzorky byly následně autoklávovány ve velkém laboratorním autoklávu na dva časy 7 a 12 hodin.

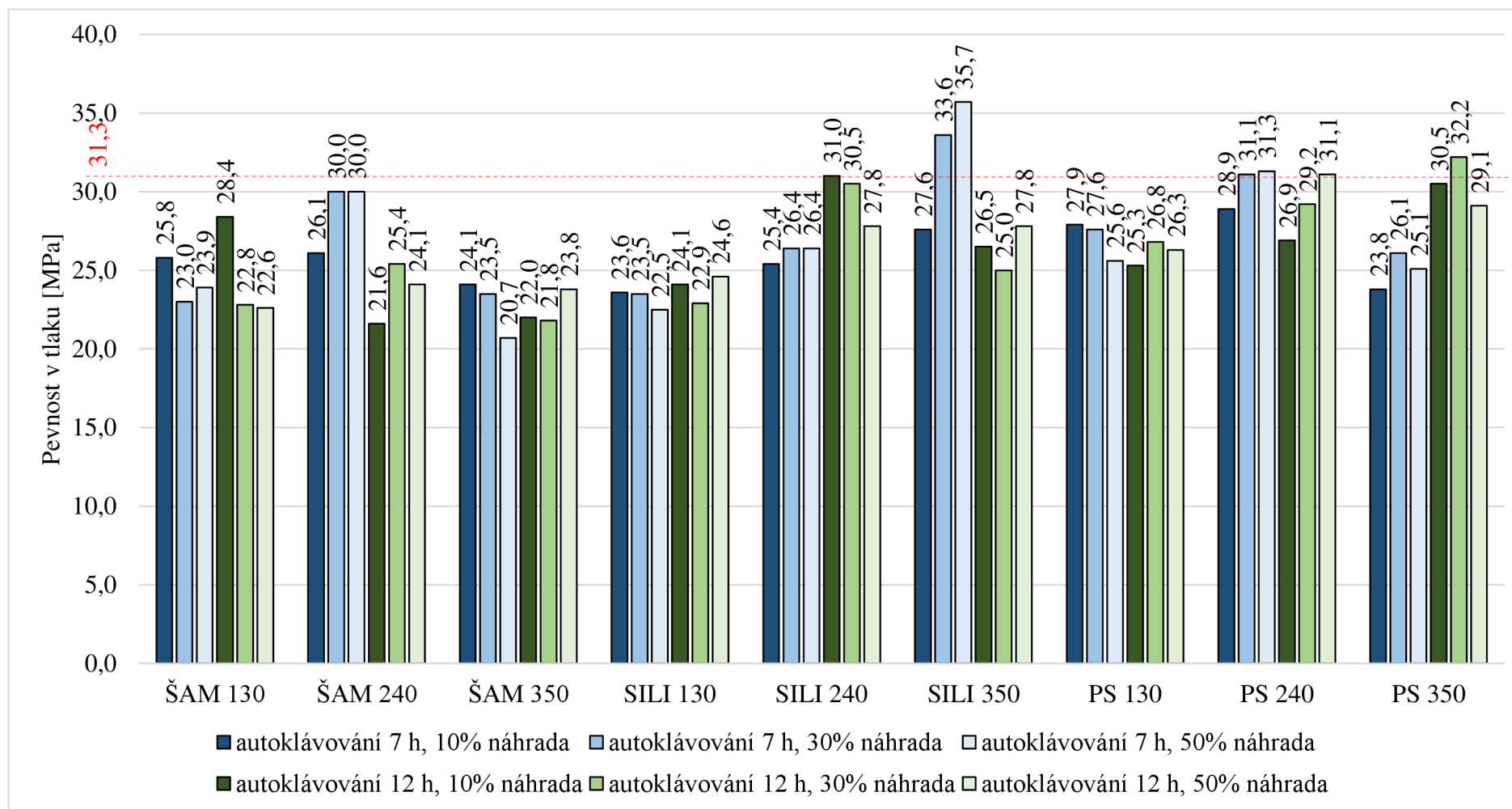


Obrázek 36 – Vzorky 20x20x100 mm v autoklávovacím koši po autoklávování.

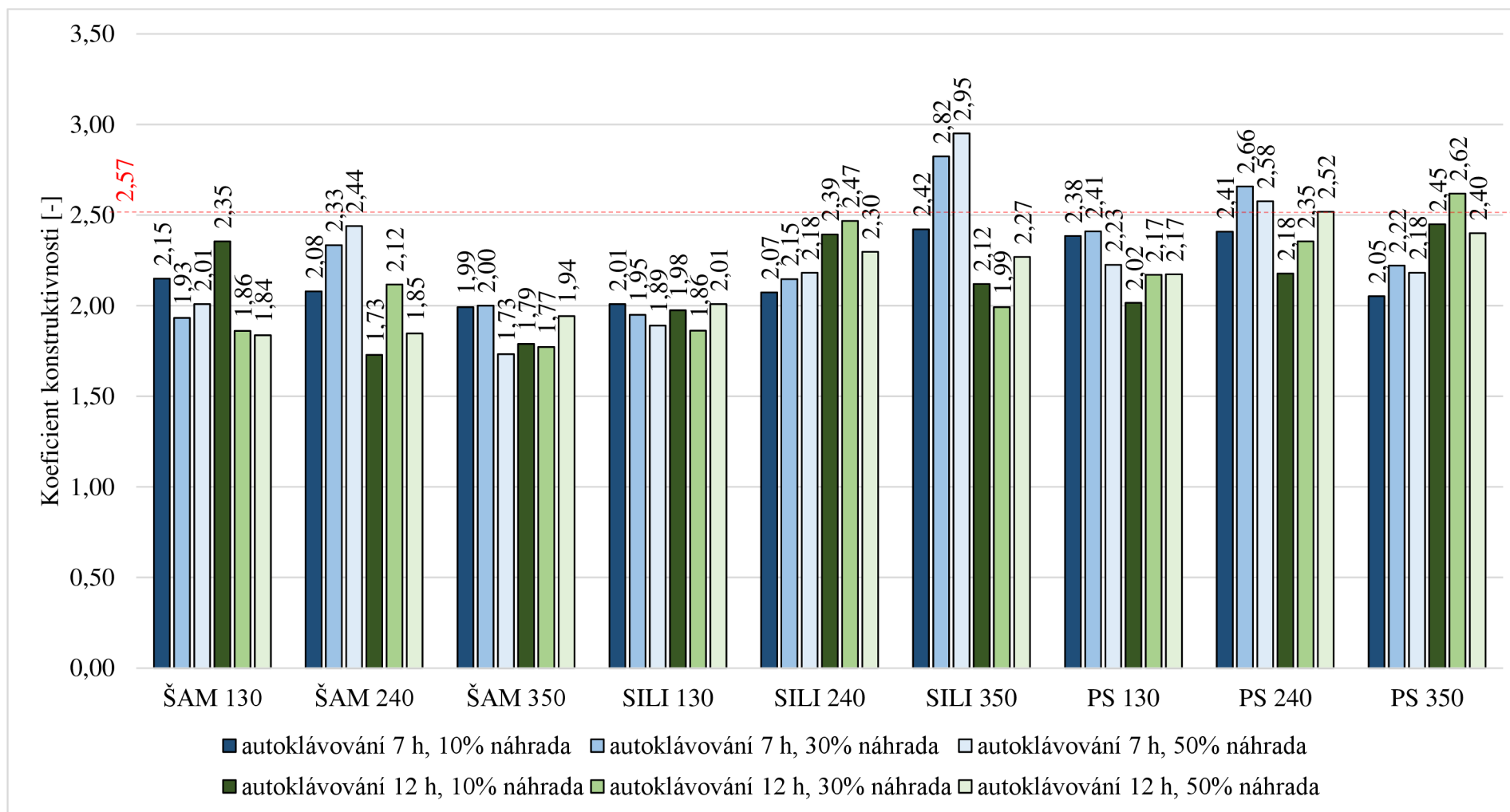
7.3.1 Fyzikálně-mechanické vlastnosti pórobetonových kompozitů



Graf 14 – Objemové hmotnosti vzorků. Použitý křemičitý písek Závada jemnost mletí $240 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, s 10, 30 a 50 % náhradou (ŠAM – šamotové valounky, SILI – vyzdívka Silica, PS – slévárenský písek) autoklávovaný ve velkém autoklávu při izotermní výdrž 190 °C po dobu 7 a 12 hodin. Červená mez = hodnota objemové hmotnosti referenčního vzorku



Graf 15 – Pevnosti v tlaku vzorků. Použitý křemičitý písek Závada jemnost mletí 240 m²·kg⁻¹, s 10, 30 a 50 % náhradou (ŠAM – šamotové valounky, SILI – vyzdívka Silica, PS – slévárenský písek) autoklávovaný ve velkém autoklávu při izotermní výdrž 190°C po dobu 7 a 12 hodin. Červená mez = hodnota pevnosti v tlaku referenčního vzorku



Graf 16 - Pevnosti v tlaku vzorků. Použitý křemičitý písek Závada jemnost mletí $240 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, s 10, 30 a 50 % náhradou (ŠAM – šamotové valounky, SILI – vyzdívka Silica, PS – slévárenský písek) autoklávovaný ve velkém autoklávu při izotermní výdrž 190 °C po dobu 7 a 12 hodin. Červená mez = hodnota koeficientu konstruktivnosti referenčního

Náhrada šamotovými valouky neměla na fyzikálně-mechanické vlastnosti pórobetonového kompozitu pozitivní vliv. Objemové hmotnosti vzorků se od referenčního vzorku liší minimálně. Nejnižší objemovou hmotnost měl vzorek s ŠAM 340 (30%, 7 h) $1175 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, nejvyšší objemovou hmotnost měl vzorek ŠAM 240 (50%, 12 h) $1305 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Nejvyšších pevností dosahovaly vzorky ŠAM 240 (30 a 50 %, 7 h) 30 MPa. Koeficient konstruktivnosti byl nejvyšší u vzorku ŠAM 240 (50 %, 7h). Delší doba autoklávování byla pozitivní pouze v případě vzorku ŠAM 130 (10 %), v ostatních případech byl efekt opačný.

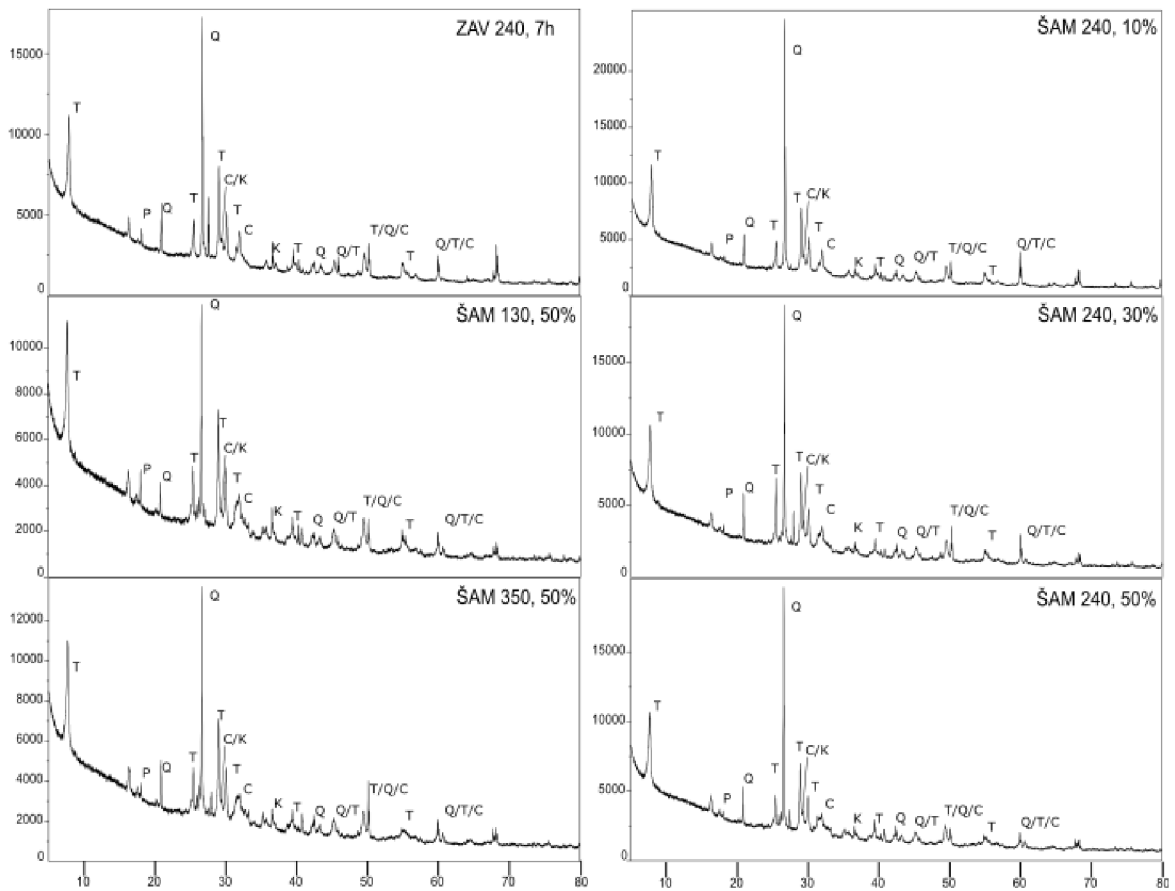
Objemová hmotnost vzorků SILI se od referenčního vzorku příliš neliší. Nejmenší objemovou hmotnost měl v tomto případě vzorek SILI 350 (10 %, 7h), nejvyšší objemovou hmotnost měl vzorek SILI 240 (10 %, 12h).

Vyzdívka Silica měla vliv na zvýšení pevností v tlaku u dvou vzorků SILI 350 (30 a 50 %, 7 h) 33,6 a 35,7 MPa. Nejhorší pevnost měl vzorek SILI 130 (30 %, 7 h). Koeficient konstruktivnosti vyšel nejlépe právě u vzorků SILI 350 (30 a 50 %, 7 h), nejhůře pak u vzorku SILI 350 (30 %, 12h). Vliv doby autoklávování se zde projevil nejvíce na vzorcích SILI 350, kdy u všech vzorků spadly koeficienty konstruktivnosti. U vzorků s menší jemností mletí nebyl tento rozdíl až tak velký, u vzorků SILI 240 se dokonce koeficient konstruktivnosti zvýšil.

Vzorky se slévarenským pískem měly objemové hmotnosti také velmi podobné referenčnímu vzorku, nepatrně nižší objemovou hmotnost měly vzorky autoklávované 7 h. Nejnižší objemovou hmotnost měly vzorky PS 130 a 350 (50 %, 7 h), nejvyšší objemovou hmotnost měl vzorek PS 130 (10 %, 7h). Pevnosti vzorků byly oproti referenčnímu vzorku nižší, a to především u měrního povrchu $130 \text{ m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$. Nejvyšší pevnost měl vzorek PS 350 (30 %, 12 h) 32,2 MPa. Koeficient konstruktivnosti byl však vyšší u vzorku PS 240 (30 %, 7 h) 2,66. V této sadě vzorků měla delší doba autoklávování pozitivní vliv na vzorky s měrným povrchem $350 \text{ m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$, u zbylých měrných povrchů působila negativně. Nejvíce se fyzikálně-mechanickými vlastnostmi referenčnímu vzorku blížily vzorky PS 250.

Z celkového srovnání výsledků vyplývá jako ideální doba autoklávování 7 h a měrný povrch $240 \text{ m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$. V případě vyzdívky Silicy bude dále zkoumán i měrný povrch $350 \text{ m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$ (30 a 50 %). Tyto receptury budou následně použity v etapě 3.

7.3.2 XRD analýza pórobetonových kompozitů

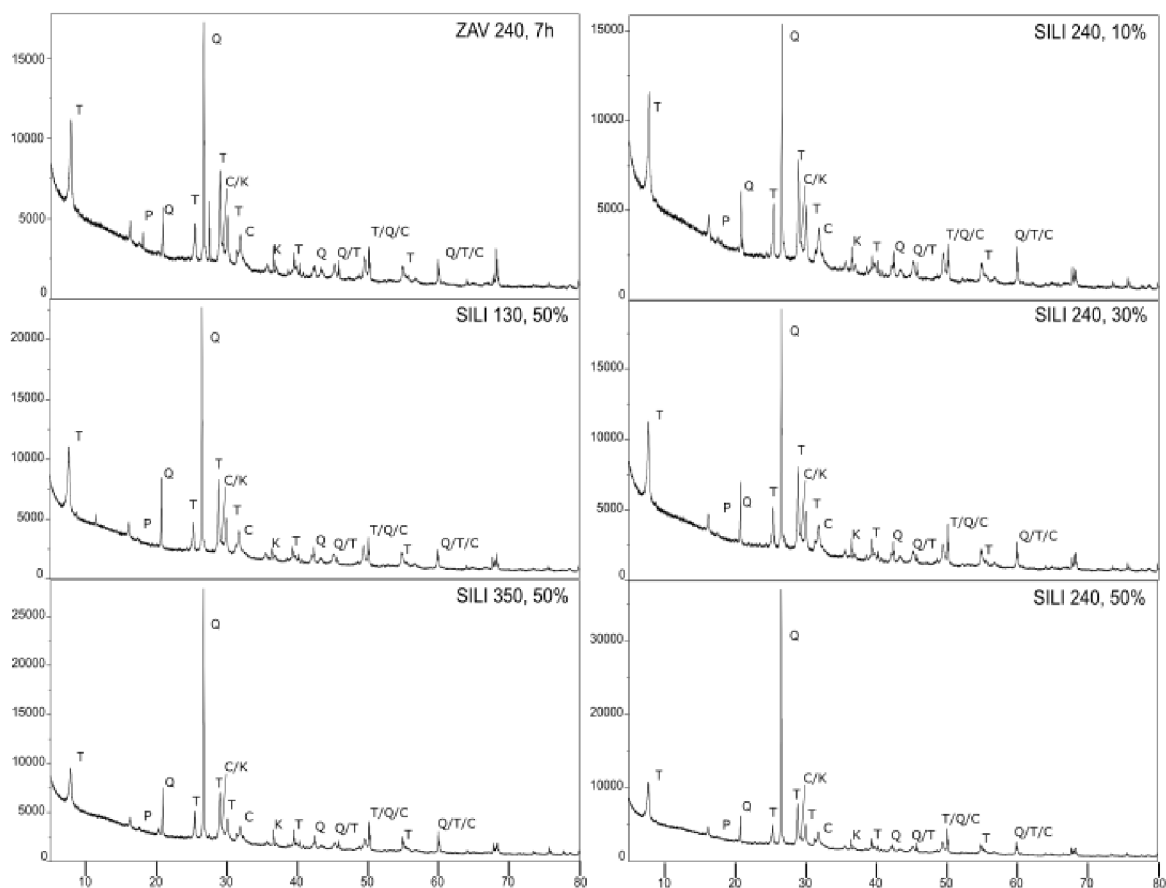


Obrázek 37 – Snímek rentgenogramu. Srovnání náhrady šamotovými valounky (ŠAM) s referenčním vzorkem (ZAV 240). Číslo za označením je měrný povrch daného písku v $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, následuje množství náhrady v %. Izotermická výdrž byla konstantní 7 hodin. Q – křemen, T – tobermorit, C – CSH fáze, K – kalcit, P – portlandit

Tabulka 21 - Nejvyšší intenzita tobermoritu pro vybrané vzorky s náhradou šamotovými valounky. Izotermická výdrž byla konstantní 7 hodin

ZAV 240	11 250	ŠAM 240, 10%	11 750
ŠAM 130, 50%	11 200	ŠAM 240, 30%	10 625
ŠAM 350, 50%	11 000	ŠAM 240, 50%	10 750

U vzorků s náhradou křemičitého písku šamotovými valounky se intenzita tobermoritové difrakční linie zvýšila pouze u vzorku ŠAM 240 (10 %) 11 750. Nejnižší intenzitu měl vzorek ŠAM 240 (30 %) 10 625. Kromě tobermoritu můžeme na XRD vidět i difrakční linie CSH fází, kalcitu a portlanditu, které se s rostoucím množstvím alternativní náhrady zmenšují. Při porovnání s fyzikálně-mechanickými vlastnostmi vzorků lze usuzovat, že kvalitnější vykrytalizování tobermoritu má za následek zhoršení výsledných vlastností vzorků.

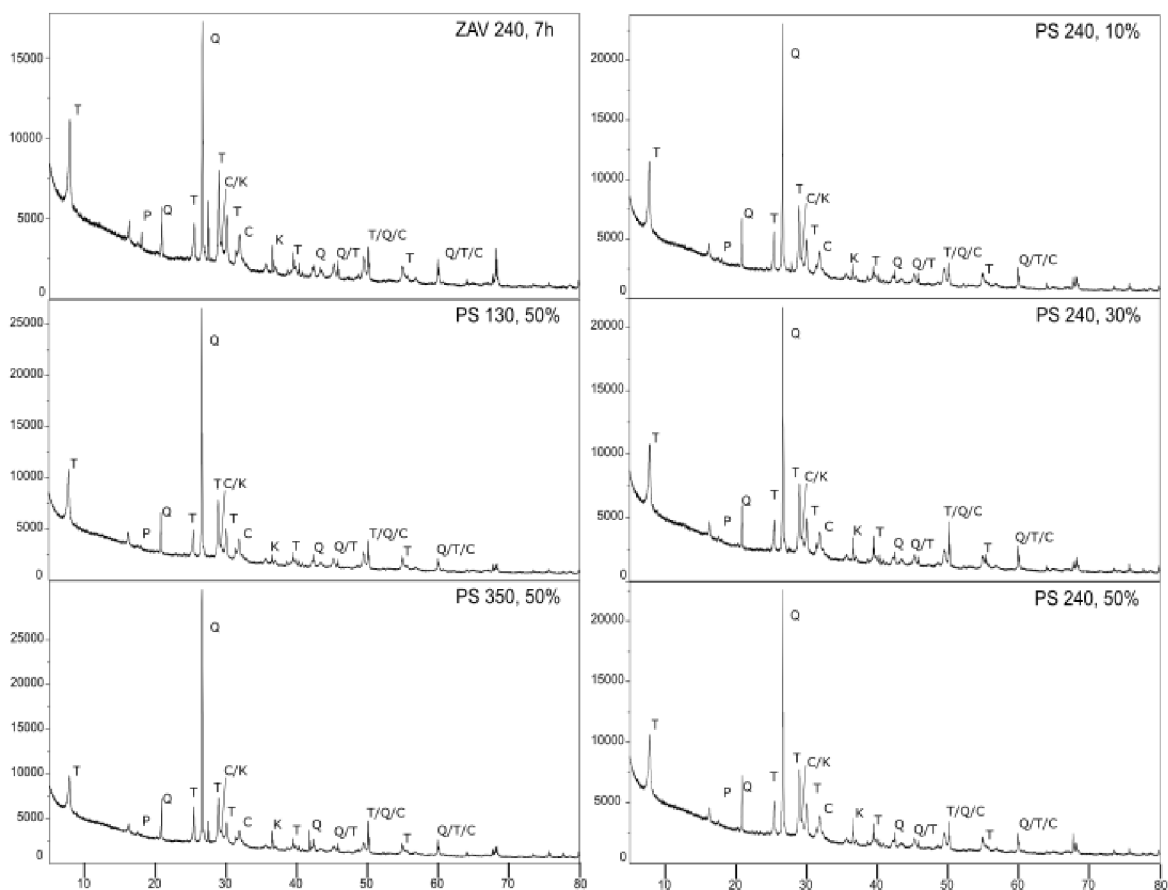


Obrázek 38 – Snímek rentgenogramu. Srovnání náhrady vyzdívkou Silica (SILI) s referenčním vzorkem (ZAV 240). Číslo za označením je měrný povrch daného písku v $\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$, následuje množství náhrady v %. Izotermická výdrž byla konstantní 7 hodin. Q – křemen, T – tobermorit, C – CSH fáze, K – kalцит, P – portlandit

Tabulka 22 - Nejvyšší intenzita tobermoritu pro vybrané vzorky s náhradou vyzdívkou Silica. Izotermická výdrž byla konstantní 7 hodin

ZAV 240	11 250	SILI 240, 10%	11 600
SILI 130, 50%	11 000	SILI 240, 30%	11 250
SILI 350, 50%	9 500	SILI 240, 50%	10 600

Náhrada vyzdívkou Silica měla pozitivní vliv na vzorky SILI 240 (10 a 30 %). Nejnižší intenzitu měl vzorek SILI 350 (10 %) 9 500, přitom právě tento vzorek měl nejvyšší koeficient konstruktivnosti. Z toho lze vyvozovat, podobně jako u vzorků ŠAM, že kvalitnější vykrystalizování tobermoritu v autoklávovaném kompozitu má negativní vliv na výsledné pevnosti vzorků. Podobně se také s rostoucím množstvím náhrady zmenšuje intenzita difrakční linie portlanditu a CSH fází. Důvodem bude nejspíš zvyšování podílu Al^{3+} iontů, které výrazně zrychlují konverze CSH gelu na Al-tobermorit.



Obrázek 39 – Snímek rentgenogramu. Srovnání náhrady slévarenským pískem (PS) s referenčním vzorkem (ZAV 240). Číslo za označením je měrný povrch daného písku v $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, následuje množství náhrady v %. Izotermická výdrž byla konstantní 7 hodin. Q – křemen, T – tobermorit, C – CSH fáze, K – kalcit, P – portlandit

Tabulka 23 - Nejvyšší intenzita tobermoritu pro vybrané vzorky s náhradou slévarenského písku. Izotermická výdrž byla konstantní 7 hodin

ZAV 240	11 250	PS 240, 10%	11 500
PS 130, 50%	11 000	PS 240, 30%	10 750
PS 350, 50%	9 900	PS 240, 50%	10 650

Vzorek PS 240 (10 %) měl jako jediný intenzitu difrakční line tobermoritu vyšší než vzorek referenční. Nicméně, stejně jako u předešlých sérií, jsou fyzikálně-mechanické vlastnosti horší než u vzorků s nižší intenzitou tobermoritové difrakční linie. V tomto případě vypadají intenzity difrakční linie portlanditu a CSH fází i s rostoucím množstvím náhrady stejně. Důvodem je pravděpodobně nejvyšší obsah SiO_2 ve slévarenském písku.

Při srovnání všech tří druhů náhrad měl nejpozitivnější vliv na intenzitu tobermoritové difrakční linie vzorek ŠAM 240 (10 %) – 11 750. Lze si také všimnout, že při dávce náhrady větší než 10 % jsou intenzity difrakčních linií oproti referenčnímu vzorku nižší. To může být způsobeno zvýšením C/S poměru a tím zhoršení podmínek pro krystalizaci tobermoritu.

8 ETAPA III – ZHODNOCENÍ VLIVU EXPANZE NA VYBRANÉ VZORKY AUTOKLÁVOVANÝCH KOKMPOZITŮ

Třetí etapa má za cíl zhodnocení vlivu přidání hliníkového prášku do receptur z etapy druhé. Postupem popsaným níže v této etapě se vytvoří zkušební kostky 100x100x100 mm, na kterých budou následně sledovány fyzikálně-mechanické vlastnosti a mikrostruktura.

8.1 Návrh receptury, výroba vzorků

V této kapitole je navržena receptura pro výrobu pórobetonových vzorků a popsán postup výroby. Z předchozí kapitoly je jako referenční křemičitý písek zvolen písek Závada s měrným povrchem $240 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. Náhrady písku alternativními surovinami jsou zvoleny s podobnými měrnými povrchy. Náhrada písku je 10, 30 a 50 hmotnostních procent. Na základě výsledků druhé etapy je vyzdívka Silica zkoušena i s větším měrným povrchem v množství náhrady křemičitého písku 30 a 50 hmotnostních procent.

8.1.1 Návrh receptury pórobetonové směsi

Referenční receptura se opírá o reálnou recepturu používanou ve výrobě pórobetonu. V receptuře ovšem není použit přerostový kal, který je v laboratorních podmínkách obtížné pro danou recepturu samostatně vytvořit. Nepoužívá se ani odpadní pórobetonová drť, která se v reálné výrobě využívá jako částečná náhrada křemičitého písku. Vodní součinitel $w = 0,5$.

Tabulka 24 – Podíl surovin pro výrobu referenčního vzorku třetí etapy v %

Surovina	Podíl v receptuře
Cement	14,010
Vápno	7,757
Fluidní popílek	1,979
Sádrovec	3,325
Křemičitý písek	72,823
Hliníkový prášek	0,055
Odmašťovací přísada	0,003
Plastifikační přísada	0,047

Stejně jako u referenční receptury v etapě 2, ani zde není dodržen ideální molární poměr C/S. Důvodem je použití hliníkového prášku. Při reakci hliníku s ionty vápna by se uvolněný vodík neudržel ve směsi, a tím by došlo k jejímu zhroucení. Proto je nutné zvýšení podílu křemičité složky, a tím snížení C/S poměru. Volí se proto experimentálně ověřená receptura, jejíž výsledný molární poměr **C/S = 0,22**.

Konstantní v této receptuře zůstává navážka cementu, vápna, fluidního popílku, sádrovce, plastifikační přísady, hliníkového prášku a odmašťovacího oleje. Nemění se ani vodní součinitel. Měnila se pouze navážka křemičitého písku a alternativní náhrady. Z důvodu menšího obsahu SiO₂ u alternativních surovin se s přibývajícím množstvím náhrady zvětšoval molární poměr C/S. Tím se postupně oslabovala struktura vyráběných pórobetonových kostek. Tato skutečnost může vést k následnému selhání struktury a úniku vodíku, čímž se pórobetonová struktura zhroutí.

Tabulka 25 - Navážky surovin pro výrobu vzorků třetí etapy s náhradou písku

Surovina	Náhrada alternativní surovinou			Jednotka
	10%	30%	50%	
Cement	14,010	14,010	14,010	[%]
Vápno	7,757	7,757	7,757	[%]
Fluidní popílek	1,979	1,979	1,979	[%]
Sádrovec	3,325	3,325	3,325	[%]
Písek	65,541	50,976	36,411	[%]
Plastifikační přísada	0,047	0,047	0,047	[%]
Hliníkový prášek	0,055	0,055	0,055	[%]
Odmašťovací olej	0,003	0,003	0,003	[%]
Alternativní surovina	7,282	21,847	36,411	[%]

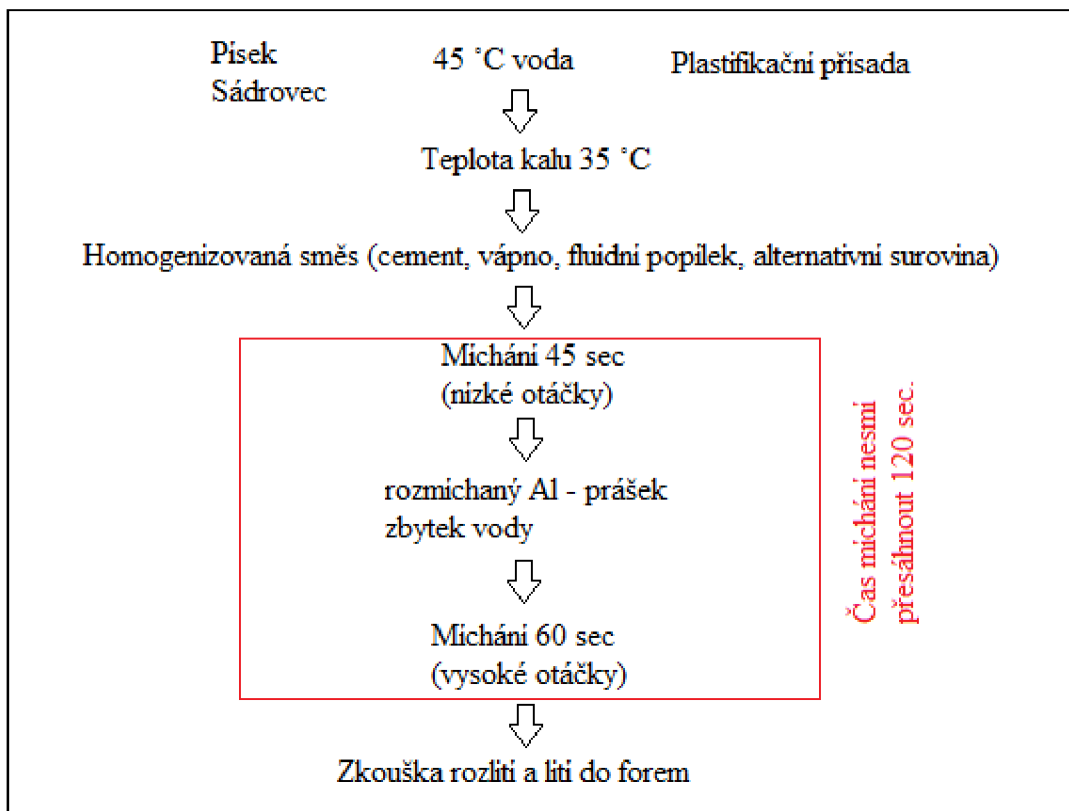
8.1.2 Výroba pórobetonových vzorků

Ve třetí etapě byly vyrobeny vzorky 100x100x100 mm v ocelových trojformách natřených odbedňovacím olejovým filmem používaným v reálné výrobě pórobetonu.

Na začátku bylo odlito 30 a 50 ml z celkové potřebné vody. Do odlitých 30 ml se následně přidal odmašťovací olej a Al-prášek. Pomocí magnetické míchačky se pak Al-prášek rozmíchal (při 1170 otáčkách za minutu), 50 ml vody bylo v průběhu míchání směsi použito na rozmíchání plastifikátoru a vmytí kádinky od Al-prášku.

Dalším krokem byla výroba sádrovco-pískového kalu. Zvolená navážka písku se společně se sádrovcem zalila vodou o teplotě 45 °C ± 1 °C. Kal se míchal v míchačce při nízkých otáčkách, v průběhu míchání se přidala plastifikační přísada.

Když teplota kalu dosáhla $35\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$, přidala se homogenizovaná směs cementu, vápna, fluidního popílku a případně dané množství alternativní suroviny. Směs se míchala při nízkých otáčkách 45 sec. Následně byl přidán Al-prášek a celá směs se míchala ještě 60 vteřin při vysokých otáčkách. Celková doba míchání směsi (od přidání homogenizované směsi až po ukončení míchání) nesměla přesáhnout 120 sec.



Obrázek 40 - schéma přípravy vzorků (třetí etapa)

Po ukončení míchání se na směsi stanovilo rozliti a v co nejkratším časem se směs vylila do přehřátých (40 °C) ocelových forem, které se umístily do sušárny (teplota v sušárně $40\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$). Formy se plnily do $\frac{3}{4}$ kvůli následné expanzi.

Po uplynutí 24 hodin se formy vytáhly ze sušárny, seřezaly se přerosty a odformovaly se vzorky. Následně se vzorky naskládaly na autoklávovací koš. Autoklávování ve velkém autoklávu probíhalo při teplotě 190 °C , této teplotě odpovídá tlak $1,4\text{ MPa}$. Izotermická výdrž byla 7 hodin. Nakonec se autoklávované vzorky umístily na 24 hodin do sušárny při teplotě 90 °C . Na takto připravených vzorcích se následně stanovovala objemová hmotnost, pevnost v tlaku, koeficient konstruktivnosti, XRD analýza a SEM.

Byl zkoumán vliv zvýšení vodního součinitele (navýšení o 2% z hmotnosti suchých složek), vliv jemnosti písku ($130, 240 = \text{REF}$ a $350\text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$) a také množství a druh náhrady alternativní surovinou. U vzorku SILI byl navíc testován i měrný povrch $350\text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$

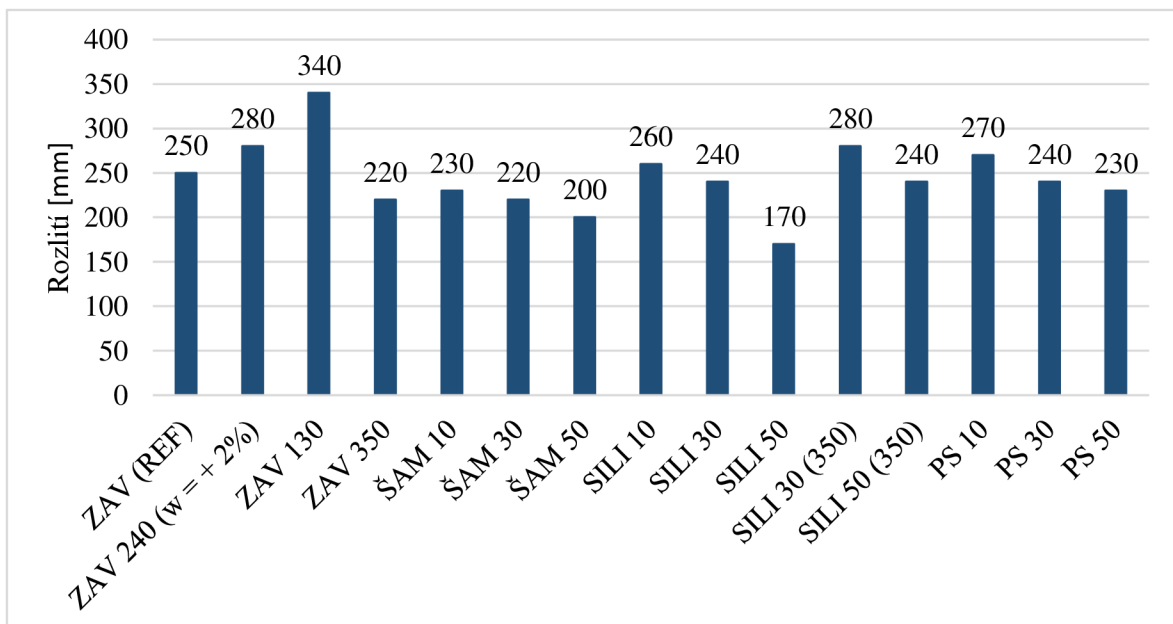
v množství náhrady 30 a 50 %, z důvodu nejvyšších hodnot koeficientu konstruktivnosti v druhé etapě.

8.2 Reologie pórobetonové směsi

Množství vody potřebné pro výrobu vzorků byl stanoven konstantní $w = 0,5$, kdy rozlití referenční směsi bylo rovno 250 mm. Zkouška rozlití se prováděla na plastové podložce s prstencem o daných rozměrech ($v = 54$ mm, $d = 71$ mm). Do prstence se po okraj vlila čerstvá směs. Následným zvednutím prstence došlo k rozlití směsi a odečtu rozměrů ve dvou na sebe kolmých směrech. Deska i prstenec se před každou zkouškou umyjí a vysuší. Výsledky zkoušky rozlití jsou znázorněny v grafu 17.



Obrázek 41 - Zkouška rozlití [9]

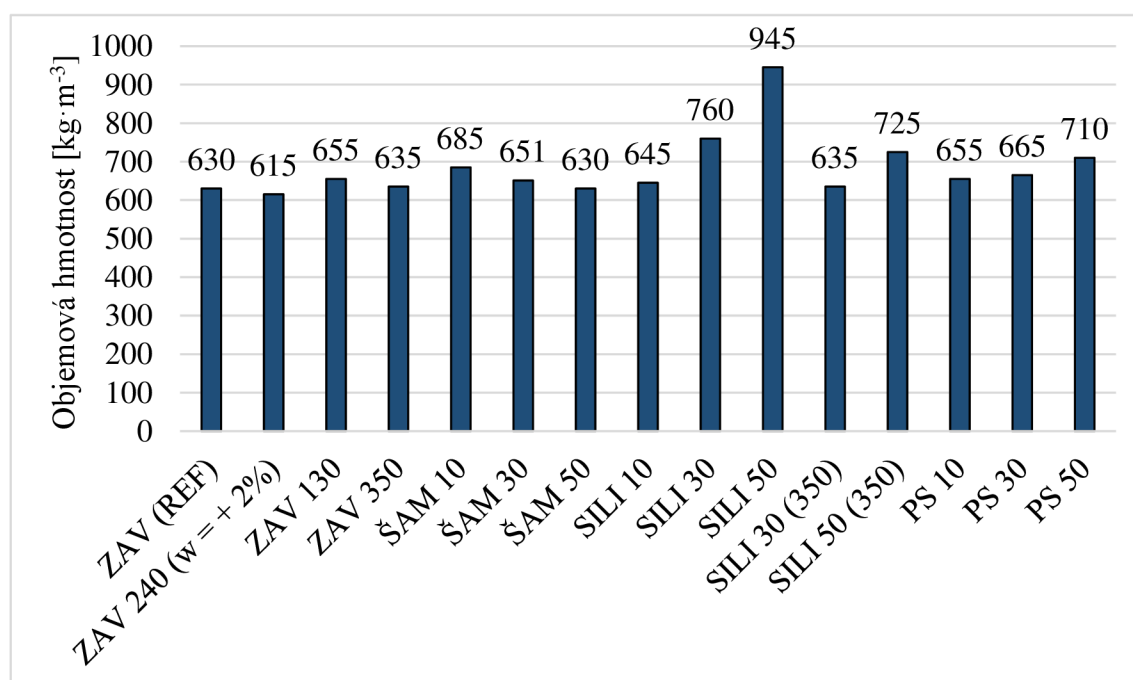


Graf 17 – Rozlití jednotlivých směsí. Měření ihned po zamíchání směsi.

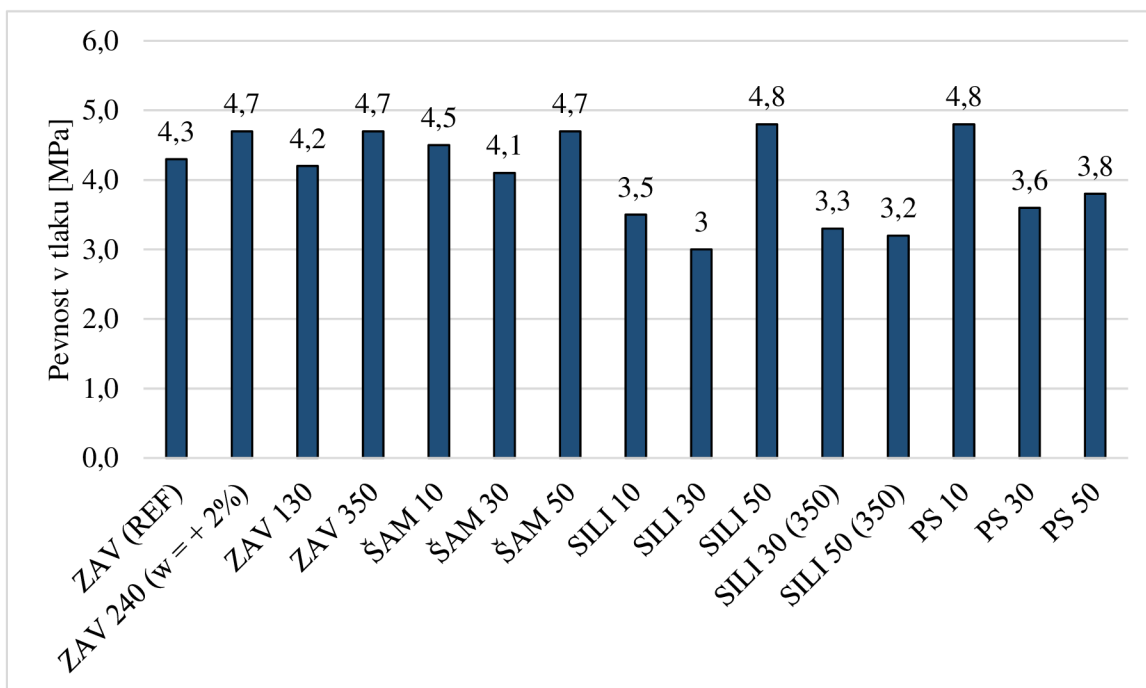
Z naměřených hodnot vidíme, že při zvýšení měrného povrchu dochází u pórobetonové směsi k snížení rozlité. To je způsobeno vyšším podílem menších zrn písku, která na sebe navážou více vody. Současně při rostoucím podílu náhrady alternativní surovinou klesá rozlité směsi. To může být způsobeno mírně vyšším měrným povrchem alternativních surovin oproti křemičitému písku. Nejmenší rozlité má vzorek SILI 50, to je zapříčiněno rychlým uvolněním vodíku a následným zborcením pórobetonové struktury. Nakypření směsi v tomto případě probíhalo již při této zkoušce.

8.3 Fyzikálně-mechanické vlastnosti pórobetonových vzorků

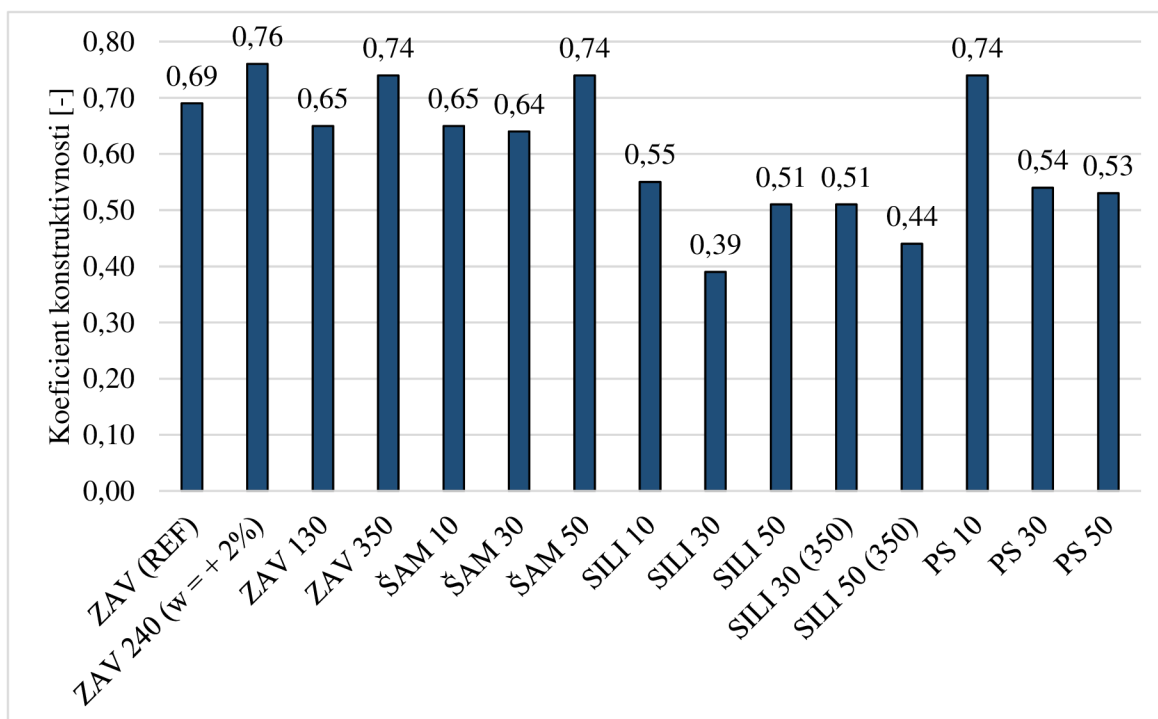
Tato kapitola se zabývá vyhodnocením objemové hmotnosti, pevnosti v tlaku a koeficientu konstruktivnosti. Je zde zhodnocen vliv množství a druhu náhrady křemičitého písku na výsledný pórobeton. Číslo u křemičitého písku ZAV značí měrný povrch v $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, číslo u alternativní suroviny pak množství náhrady v %.



Graf 18 – Objemová hmotnost pórobetonových vzorků. Izotermická výdrž 7 h. Měrný povrch křemičitého písku a alternativních surovin $240 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$.



Graf 19 – Pevnost v tlaku pórobetonových vzorků. Izotermická výdrž 7 h. Měrný povrch křemičitého písku a alternativních surovin $240 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$.



Graf 20 – Koeficient konstruktivnosti pórobetonových vzorků. Izotermická výdrž 7 h. Měrný povrch křemičitého písku a alternativních surovin $240 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$.

U porovnání objemových hmotností vidíme, že vzorek SILI 50 má objemovou hmotnost $945 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. To je zapříčiněno zborcením pórobetonové struktury v důsledku nedostatečné pevnosti pórobetonové směsi a současně rychlým uvolněním vodíku. Důvodem je zvýšení C/S poměru pórobetonové směsi a zároveň snížení rychlosti tvorby

krystalů tobermoritu v důsledku zvýšení obsahu iontů Al^{3+} . Podobný jev, nicméně ne tak markantní, byl sledován již při použití 30% náhrady křemičitého písku vyzdívkou Silica. U většího měrného povrchu SILI 350 již k borcení struktury nedocházelo. Nejmenší objemovou hmotnost měl vzorek ZAV 240 ($w = + 2\%$) – $615 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Tento vzorek se od referenčního lišil pouze vyšším vodním součinitelem.

Pevnost v tlaku je nejvyšší u vzorků PS 10 a SILI 50 – 4,8 MPa, vyšší hodnoty než referenční vzorek mají i vzorky ZAV 350, ZAV 240 ($w = + 2\%$), ŠAM 10 a ŠAM 50. Nejnižší hodnotu pevnosti má vzorek SILI 30 – 3 MPa. Vzorky s náhradou Silica měly obecně nižší pevnosti. Výjimkou byl pouze vzorek SILI 50. V tomto případě se však nejednalo o pórobetonový vzorek, jelikož neměl pórobetonovou strukturu.

Koeficient konstruktivnosti byl nejvyšší u vzorku ZAV 240 ($w = + 2\%$) – 0,76, nepatrně horší byly vzorky ZAV 350, ŠAM 50 a PS 10 s hodnotou 0,74. Nejhůře dopadl vzorek SILI 30 – 0,39.

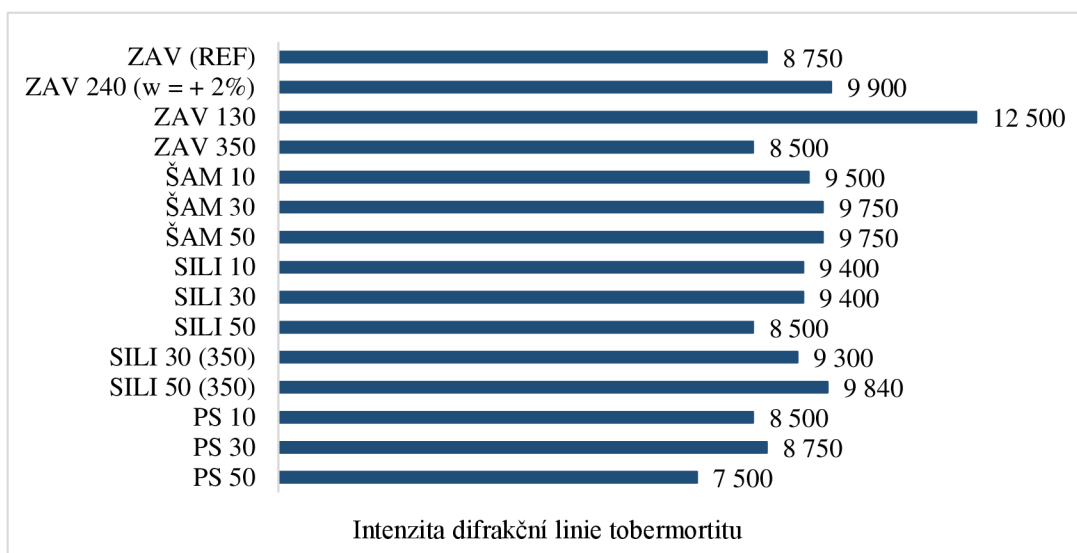


Obrázek 42 - Vzhled makropórovité struktury vzorků pórobetonu. Vlevo vzorek ZAV (REF), vpravo vzorek SILI 50 - zborcená struktura

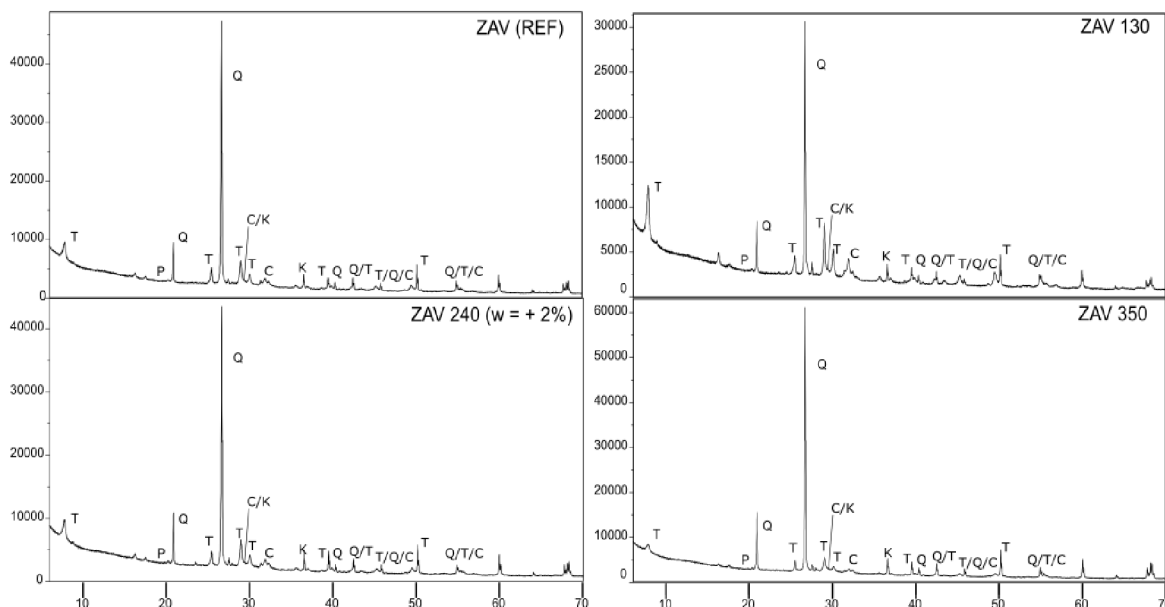
8.4 Mikrostruktura testovaných pórobetonových vzorků

Tato kapitola se zabývá rozбором mikrostruktury vyrobených pórobetonových vzorků. Bude provedena XRD analýza a SEM. Následně proběhne vyhodnocení jednotlivých výsledků.

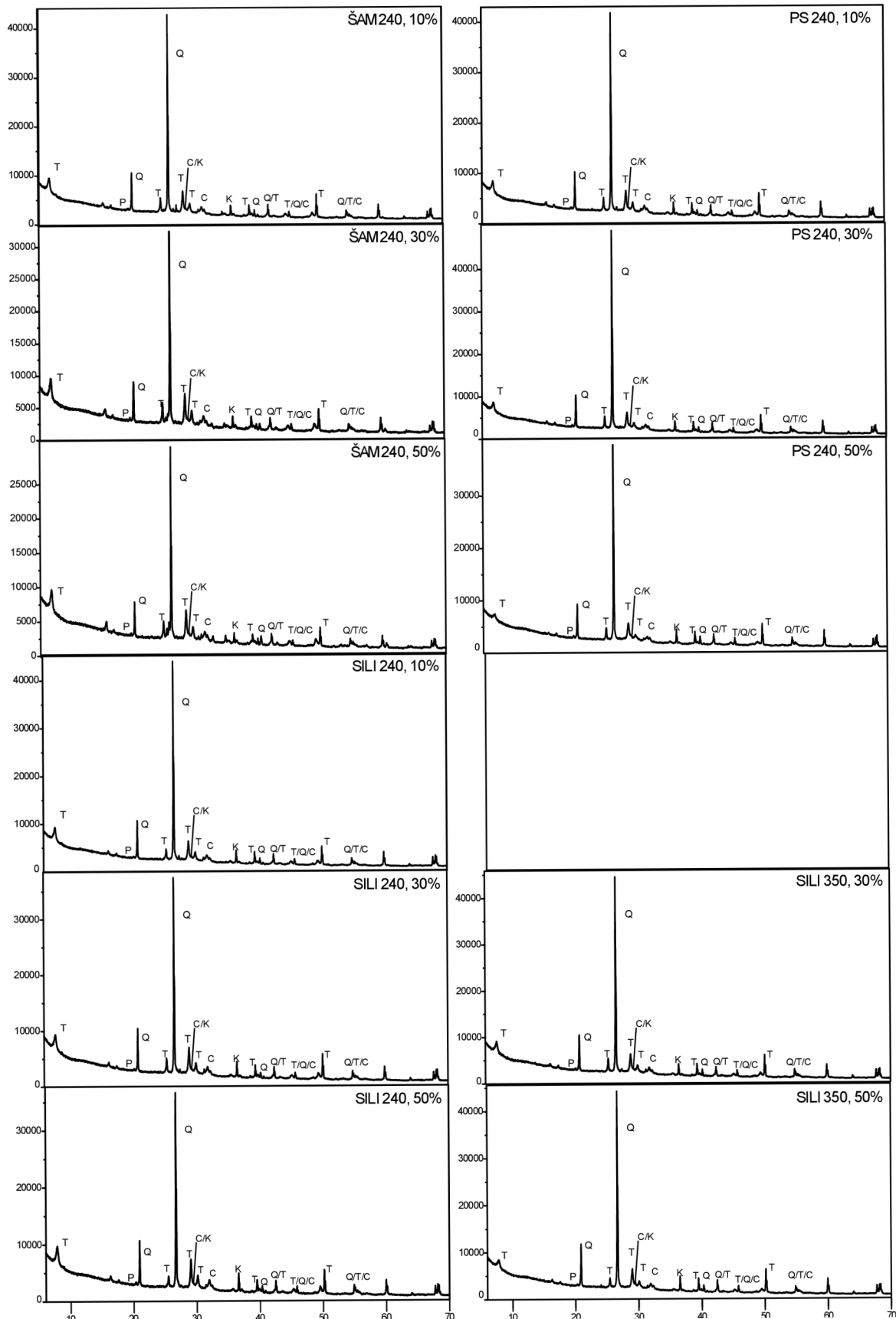
8.4.1 XRD analýza



Graf 21 - Intenzita difrakční linie tobermoritu na vzorcích pórobetonu. Jedná se o intenzity difrakční linie na úhlu $8^\circ 2\theta$



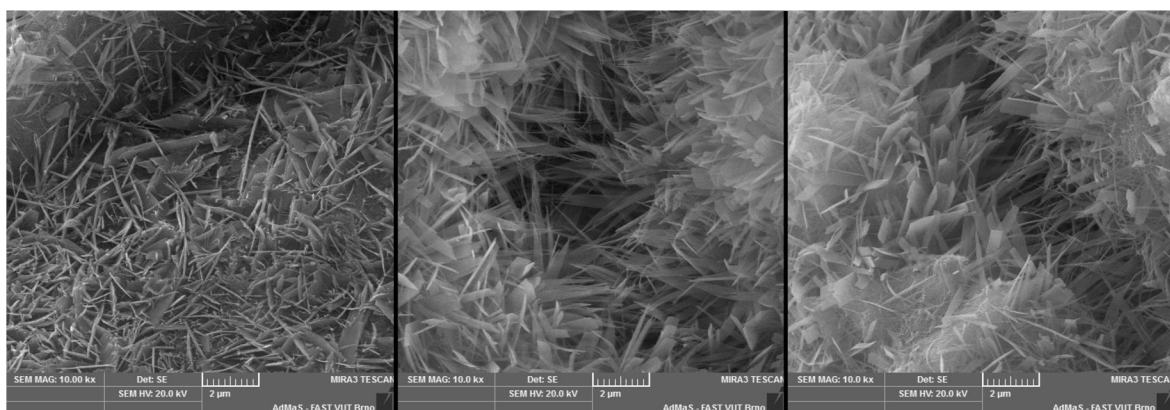
Obrázek 43 – Snímky rentgenogramu. Srovnání vlivu měrného povrchu písku ZAV a vyššího vodního součinitele na intenzitu difrakční linie tobermoritu. Číslo za označením je měrný povrch daného písku v $m^2 \cdot kg^{-1}$. Izotermická výdrž byla konstantní 7 hodin. Q – křemen, T – tobermorit, C – CSH fáze, K – kalcit, P – portlandit



Obrázek 44 – Snímky rentgenogramu. Srovnání vlivu množství náhrady ŠAM, SILI a PS na intenzitu difrakční linie tobermoritu. Číslo za označením je měrný povrch daného písku v $m^2 \cdot kg^{-1}$. Následuje procentuální množství náhrady. Izotermická výdrž byla konstantní 7 hodin. Q – křemen, T – tobermorit, C – CSH fáze, K – kalcit, P – portlandit

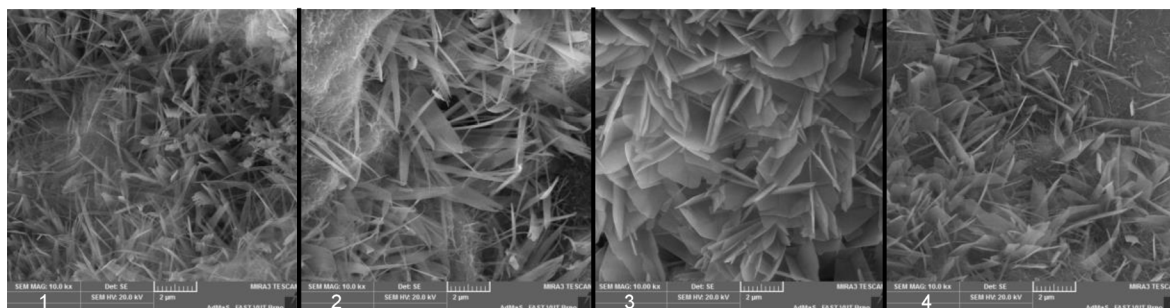
Nejvyšší difrakční linii tobermoritu měl vzorek ZAV 130 – 12 500, nejnižší difrakční linii měl vzorek PS 50 – 7 500. V makropórové struktuře velmi dobře vykrytalizoval i písek o nižším měrném povrchu. Intenzita tobermoritu u referenčního vzorku byla 8 750. U většiny vzorků byly intenzity stejné nebo vyšší než měl vzorek referenční. To znamená, že pro vývoj krystalu tobermoritu bylo množství křemičité složky dostatečné. Problém byl pouze u vzorků SILI, kdy při náhradě vyšší než 10 % docházelo zborcení makropórovité struktury. Z výsledků XRD analýzy však vidíme, že kvalita vykrytalizovaného tobermoritu je u těchto vzorků srovnatelná s referenčním vzorkem. Při srovnání zbylých difrakčních linií vidíme, že se zvyšujícím se měrným povrchem se snižuje intenzita difrakčních linií CSH gelů a naopak se zvyšuje intenzita difrakčních linií kalcitu.

8.4.2 SEM



Obrázek 45 – Snímek elektronovým mikroskopem TESCAN, zvětšení 10 000 x. izotermická výdrž 7 h. Vlevo vzorek ZAV REF, uprostřed vzorek ZAV 240 ($w = + 2\%$), vpravo vzorek ZAV 350.

Při pohledu na snímky SEM 3 vidíme u všech tří vzorků destičkové krystaly tobermoritu. U vzorku ZAV 350 je však patrný i výskyt jehličkových krystalů vzniklých delší dobou izotermické výdrže, než která by byla u tohoto měrného povrchu potřeba.



Obrázek 46 – Snímek elektronovým mikroskopem TESCAN, zvětšení 10 000 x. izotermická výdrž 7 h. Snímek 1 – ŠAM 50, Snímek 2 – PS 50, Snímek 3 – SILI 50, Snímek 4 – SILI 50 (300)

Vzorky ZAV REF a ZAV 240 ($w = + 2\%$) mají krystaly spíše lístečkového a destičkového tvaru.

Snímky SEM 4 ukázaly, že ideálně vykrystalizovaný tobermorit mají vzorky s náhradou vyzdívky Silica s měrným povrchem $250 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. Krystaly mají destičkový tvar. Zvětšení měrného povrchu mělo na vzhled krystalů negativní dopad. U vzorků ŠAM a PS vidíme spíše lístečkové až jehličkové krystaly.

9 SOUHRN VÝSLEDKŮ, DISKUZE

Práce byla zaměřena na vývoj vysokohodnotného pórobetonu s využitím alternativních surovin. Křemičitý písek byl nahrazován 10, 30 anebo 50 procenty. Důraz byl kladen především na mechanické vlastnosti a vývoj krystalů tobermoritu.

Experimentální část byla rozdělena do tří samostatných etap. **První etapa** se zabývá rozborem primárních a alternativních surovin. Zaměřuje se především na chemické složení, zrnitost a distribuci částic.

Druhá etapa spočívá ve výrobě autoklávovaných pórobetonových kompozitů, přičemž porovnává:

- vliv dvou křemičitých písků (Závada a Dolní Lutyně);
- vliv doby izotermické výdrže 7 a 12 hodin;
- druh autoklávu: malé autoklávy, velký laboratorní autokláv;
- množství náhrady křemičitého písku (10, 30 a 50 % hm.);
- druh alternativní náhrady (šamotové valounky, vyzdívku Silica a slévárenský písek);
- vliv jemnosti mletí křemičité složky (písku a alternativní suroviny).

Při porovnání druhu autoklávu byl na základě srovnání mechanických vlastností vybrán pro další výzkum velký laboratorní autokláv. Vzorky vytvrzené ve velkém autoklávu měly oproti vzorkům z malých autoklávů ve všech případech nižší objemové hmotnosti a přitom vyšší pevnosti. Zároveň se ve velkém autoklávu daly lépe simulovat podmínky procesu autoklávování reální výroby.

Jako ideální pak byla stanovena doba izotermické výdrže 7 hodin pro měrný povrch $240 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. Delší doba izotermické výdrže měla pozitivní vliv jen na vzorky s měrným povrchem $130 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, nicméně i tak nedosahovaly mechanické vlastnosti těchto vzorků tak vysokých hodnot, jako měly vzorky s měrným povrchem $240 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ nebo $350 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$.

Měrný povrch $350 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ nebyl vybrán z důvodu příliš dlouhé doby potřebné k úpravě povrchu, přičemž zlepšení fyzikálně-mechanických vlastností bylo menší nebo jen nepatrné.

Na základě získaných výsledků byl jako referenční písek vybrán písek Závada. Důvodem byly (v porovnání s pískem Dolní Lutyně) menší rozdíly pevností v tlaku v závislosti na změně měrného povrchu a kratší doba úpravy měrného povrchu pro jeho dosažení mletím.

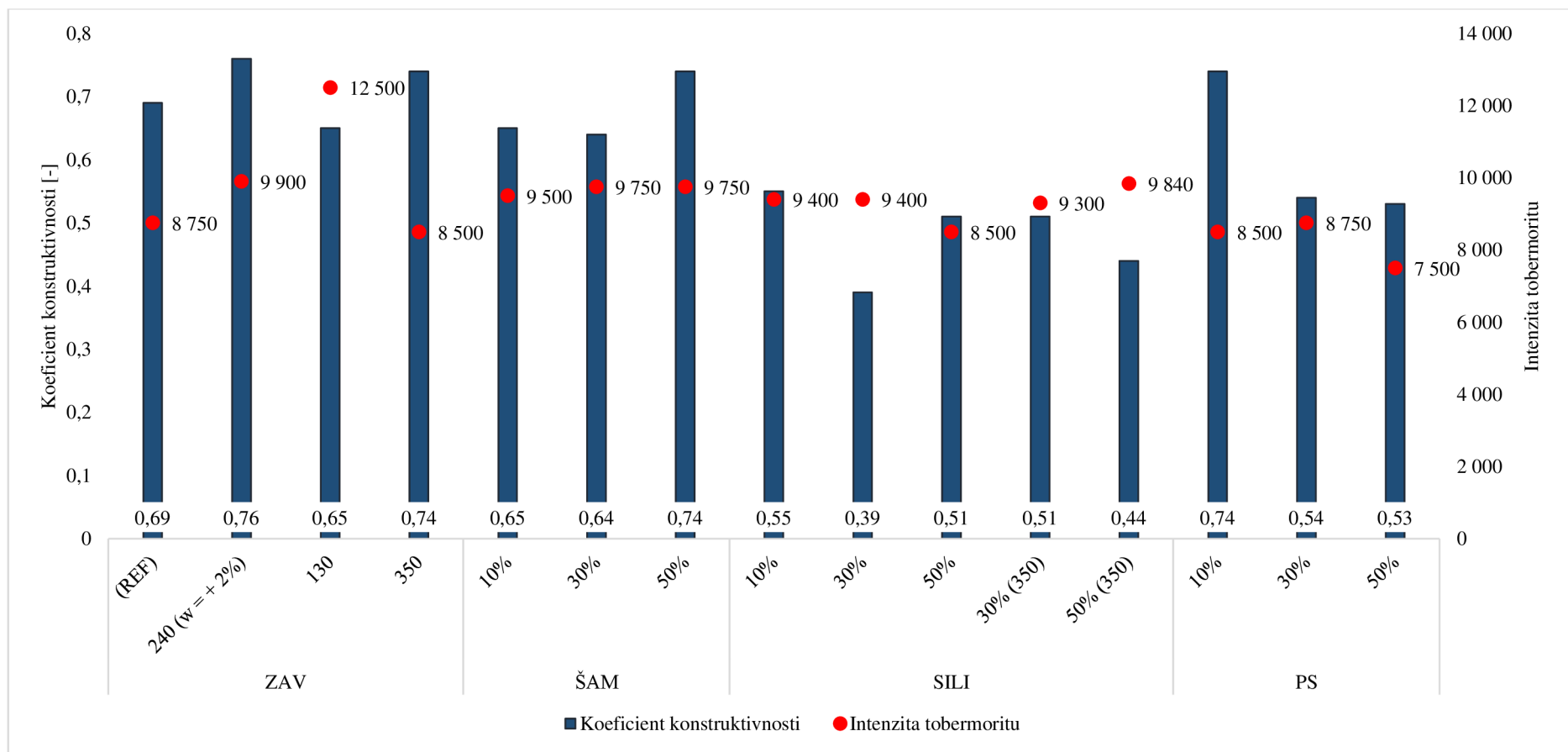
Vliv druhu a množství alternativní suroviny byl pak testován zejména na vzorcích, kde byl zvolen referenční písek Závada s měrným povrchem $240 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. Z celkového srovnání fyzikálně-mechanických vlastností vyplývá, že i při použití alternativních surovin je ideální doba izotermické výdrže 7 h a měrný povrch $240 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. V případě vyzdívky Silica je to i měrný povrch $350 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ (náhrada 30 a 50 %). Výsledky XRD a SEM analýz pak odhalily, že při kvalitnější tvorbě krystalů tobermoritu dochází ke zhoršení fyzikálně-mechanických vlastností vzorku. Bylo také zjištěno, že s rostoucí náhradou vyzdívky Silica dochází ke snížení intenzit difrakční linie portlanditu a CSH fází. Důvodem je patrně zvýšení podílu Al^{3+} iontů, které zrychlují přeměnu CSH gelu na Al-tobermorit.

Třetí etapa srovnává vliv jemnosti křemičitého písku, zvýšení vodního součinitele a především vliv množství náhrady na mechanické vlastnosti a tvorbu krystalů tobermoritu.

Nejvyšší pevnost v tlaku měly vzorky s náhradou slévárenského písku, pevnost v tlaku při 10% náhradě byla oproti referenčnímu vzorku o 11 % vyšší. Nárůst pevnosti o 5 – 10 % se projevil také u 10 a 50% náhrady šamotovými valounky, při zvýšení vodního součinitele o 2 % a vyšším měrném povrchu písku.

Vzorky s náhradou vyzdívky Silica měly v případě použití Al-prášku a vytvořením makropórovité struktury problém s rychlým vývinem H_2 při nedostatečně silné struktuře pórobetonové směsi. Důvodem je nejnižší podíl SiO_2 v samotné vyzdívkce a tím navýšení poměru C/S.

V grafu 22 uvedeném níže je možno srovnání koeficientu konstruktivnosti s intenzitou maximální difrakční linie tobermoritu. Z uvedeného lze usuzovat, že lepší vykrytalizování tobermoritu má za následek snížení koeficientu konstruktivnosti.



Graf 22 – Srovnání koeficientu konstruktivnosti s intenzitou difrakční linie tobermoritu. Jedná se o intenzity difrakční linie na úhlu $8^\circ 2\theta$

Po srovnání vlivu množství náhrady alternativních surovin na fyzikálně-mechanické vlastnosti a mikrostrukturu vyrobených vzorků lze navrhnout složení optimální receptury. Alternativní suroviny jsou používány jako náhrada křemičitého písku.

Tabulka 26 – Návrh surovinové směsi s použitím 50% náhrady šamotových valounků v %

Surovina	Podíl v receptuře
Cement	14,010
Vápno	7,757
Fluidní popílek	1,979
Sádrovec	3,325
Křemičitý písek	36,412
Hliníkový prášek	0,055
Odmašťovací přísada	0,003
Plastifikační přísada	0,047
Šamotové valounky	36,412

Tabulka 27 - Návrh surovinové směsi s použitím 10% náhrady slévárenským pískem v %

Surovina	Podíl v receptuře
Cement	14,010
Vápno	7,757
Fluidní popílek	1,979
Sádrovec	3,325
Křemičitý písek	65,541
Hliníkový prášek	0,055
Odmašťovací přísada	0,003
Plastifikační přísada	0,047
Slévárenský písek	7,282

Pro uvedení do výroby by bylo potřeba vyzkoušet danou recepturu na vyšším počtu vzorků se zřetelem na distribuci pórů autoklávovaných vzorků. Pokud by se potvrdila možnost až 50% náhrady křemičitého písku, jak vyplývá ze získaných výsledků, bylo by možné zlevnit výrobu pórobetonu a zároveň snížit negativní dopad na životní prostředí.

Náhrada slévárenským pískem je možná pouze v 10%, poté již prudce klesají fyzikálně-mechanické vlastnosti vyrobených vzorků. Dále se nabízí možnost použití vodního součinitele 0,52 i v případě druhotných surovin, případně i použití měrného povrchu $350 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$.

10 ZÁVĚR

Cílem diplomové práce byl vývoj vysokohodnotného pórobetonu za použití alternativních surovin. Ty byly použity jako náhrady primární křemičité složky. Důvodem byla především možnost snížení finančních nákladů výrobního procesu a zároveň snížení negativního dopadu na životní prostředí.

Jako první bylo potřeba srovnání vlastností alternativních surovin s vybraným křemičitým pískem. Sledovalo se především chemické složení a jemnost mletí. Chemickým složením i měrným povrchem byl nahrazovanému písku Závada nejpodobnější slévárenský písek.

Na základě výsledků u druhé etapy se rozhodlo použít velký laboratorní autokláv. Oproti malým autoklávům je výhodou ideálnější simulace prostředí reálné výroby, zároveň vzorky vyrobené ve velkém autoklávu nabývaly vyšších fyzikálně-mechanických vlastností.

Dále bylo potřeba najít ideální dobu izotermické výdrže a optimální měrný povrch. Pro tento účel byly vytvořeny autoklávované kompozity (nevytvářela se makropórovitá struktura). Receptura pro výrobu vzorků se opírala o reálnou technologii výroby. Proces autoklávování probíhal na laboratorním autoklávu při teplotě 190 °C. Z výsledků druhé etapy byl zvolen jako ideální měrný povrch 240 m²·kg⁻¹ a izotermická výdrž 7 h. Důvodem byl optimální poměr sledovaných vlastností s efektivní úsporou energií na mletí surovin a procesem autoklávování vzorků. V případě prodloužení izotermické výdrže nebo zvětšení měrného povrchu by docházelo ke zbytečnému prodražování výrobního procesu s minimálním či žádným zlepšením vlastností výrobků.

Ve třetí etapě jsou na základě závěrů z etapy druhé vyrobeny zkušební vzorky pórobetonu. Je zjištěno, že s rostoucím množstvím alternativní náhrady se snižuje rozlité směsi. Zrání vzorků probíhá v sušárně 24 hodin při teplotě 40 °C. Proces autoklávování je shodný s etapou dvě. Izotermická výdrž 7 hodin a teplota 190 °C. Poté byly stanoveny fyzikálně-mechanické a mineralogické vlastnosti vzorků. Práce prokázala pozitivní vliv náhrady křemičitého písku alternativní surovinou. Při 10% náhradě slévárenským pískem došlo ke zvýšení pevnosti v tlaku o 11 %, 50% náhrada šamotovými valounky zvýšila pevnost v tlaku o 9 %. Stejnou pevnost měl i vzorek s o 2 % vyšším vodním součinitelem a měrným povrchem 350 m²·kg⁻¹. U vzorků s náhradou vyzdívky Silica docházelo k rychlejšímu uvolnění H₂ do ještě nedostatečně pevné struktury pórobetonové

směsi. S rostoucím množstvím náhrady byl tento problém razantnější. Vyzdívka Silika obsahuje nejméně SiO_2 a naopak nejvíce Al_2O_3 . Vzniká tak rychleji silnější alkalické prostředí a zrychluje se tak rozklad tenké pasivní vrstvy Al-O-Al a následné uvolňování H_2 , současně se zvyšuje molární poměr C/S, čímž v receptuře chybí křemičitá složka a nestihne se tak vytvořit dostatečně pevná struktura.

Ze získaných výsledků je patrné, že náhrada alternativními surovinami je možná. Pozitivně ovlivňuje fyzikálně-mechanické vlastnosti i mikrostrukturu pórobetonu. Byly navrženy dvě receptury: 50% náhrada křemičitého písku šamotovými valounky a 10 % náhrady slévarenským pískem. Především varianta s 50% náradou křemičité složky se jeví jako ekonomicky a ekologicky výhodná. Pro uvedení receptur do reálné výroby by bylo dobré ověření distribuce pórů ve vzorcích a také kvantitativní vyhodnocení vznikých minerálů. Navazující výzkum by měl směřovat k ověření vlivu různého vodního součinitele na směsi s alternativními surovinami a na možnosti kombinace jednotlivých alternativních surovin s ohledem na měrný povrch a chemické složení.

11 SEZNAM LITERATURY

- [1] DROCHYTKA, R. Pórobeton. vyd. 1. Brno: VUTIUM, 1999, 157 s. ISBN 80- 214-1476-6.
- [2] SVOBODA, L. Stavební hmoty. 1. české vyd. Bratislava: Jaga, 2004, 472 s. ISBN 80-8076-007-1.
- [3] HLAVÁČ, J. Základy technologie silikátů: celostátní vysokoškolská příručka pro studenty oboru 27-06-8 Technologie silikátů. 2. upr. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1988, 517 s.
- [4] ČSN EN 459-1 ed. 3 *Stavební vápno - Část 1: Definice, specifikace a kritéria shody*. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví. 2015.
- [5] ČSN EN 197-1 ed. 2 *Cement - Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití*. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví. 2012.
- [6] ČSN 73 1358 *Stanovení náchylnosti pórobetonu k tvorbě primárních výkvětů*. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví. 2010.
- [7] MATOUŠEK, M. Lehké stavební látky. 3. opravené vyd. Brno: VUT, 1975, 130 s.
- [8] ČSN 42 0825 *Hliníkové prášky a pasty pro pórobeton*, Úřad pro normalizaci a měření. 1987.
- [9] ŠEBESTOVÁ, P. *Vývoj nové technologie pískového pórobetonu s využitím druhotných surovin*. Brno, 2017/2018. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta stavební. Vedoucí práce prof. Ing. Rostislav DROCHYTKA, CSc., MBA
- [10] KEJÍK, P. *Rozpustnost elektrárenských popílků ve vysoce alkalickém prostředí*. Brno. 2010. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Vedoucí práce Ing. František ŠOUKAL, Ph.D.
- [11] HAVELKA J. *Možnosti využití vysoce jemných podílů popílků z klasického spalování uhlí*. Brno. 2015. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Vedoucí práce Ing. Tomáš OPRAVIL, Ph.D.
- [12] FEČKO, Peter. *Popílky*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2003. ISBN 80-248-0327-5.
- [13] NOSKIEVIČ, Pavel. *Spalování uhlí*. 2. vyd. Ostrava: VŠB-Technická univerzita, 2002. ISBN 80-248-0204-X.

- [14] BALÁŘ, M., LISÝ M., MOSKALÍN J. Kotle: 2. část. TZB-info: stavebnictví, úspory energií, technická zařízení budov [online]. 2012 [cit. 22. 07. 2018]. Dostupné z: <http://vytapani.tzb-info.cz/kotle-kamna-krby/8438-kotle2-cast>
- [15] MOSTAFA, N.Y. *Influence of air-cooled slag on physicochemical properties of autoclaved aerated concrete*. Cement and Concrete Research. Volume 35, Issue 7, July 2005, Pages 1349-1357.
- [16] HLAVINKOVÁ, E. *Potenciální náhrada vysokopevní strusky ve směsných portlandských cementech*. Brno, 2011/2012. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta stavební. Vedoucí práce prof. Ing. Marcela FRIDRICHOVÁ, CSc.
- [17] OPRAVIL, T. *Příprava kompozitů netradičního složení na bázi tuhých zbytků fluidního spalování uhlí*. Brno. 2005. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická.
- [18] BOHÁČ, M. *Vývoj cementových směsí pro sklovláknový kompozit* [online]. [cit. 23. 07. 2018]. Brno. 2011. Disertační práce. 111 s. Masarykova univerzita, Fakulta přírodovědecká. Vedoucí práce doc. RNDr. Miroslava Gregerová, CSc. Dostupné z: <http://is.muni.cz>
- [19] KOPECKÝ, F. *Možnosti využití odpadních slévárenských písků*. Brno. 2013. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Ing. Tomáš OPRAVIL, Ph.D.
- [20] SVOBODOVÁ Hana, a kolektiv. *Průmysl a podnikání*. [online] [cit. 23. 07. 2018] Dostupné z: <https://is.muni.cz/do/rect/el/estud/pedf/js13/geograf/web/pages/05-prumysl-podnikani.html>
- [21] KLINGNER, R. *Developments in the Formulation and Reinforcement of Concrete*. Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering. 2008, Pages 1 – 43.
- [22] DROCHYTKA, R. *Lehké stavební látky*. Brno. Vysoké učení technické. 1993. Učební texty vysokých škol. ISBN 80-214-0514-7, 124 s.
- [23] VÝBORNÝ, J. *Nauka o materiálech 20 (21): pórobeton*. Vyd. 1. Praha: Vydavatelství ČVUT, 1999. ISBN 8001020630.
- [24] SHAW S., CLARK S.M. a HENDERSON C.M.B. Hydrothermal formation of the calcium silicate hydrates, tobermorite ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) and xonotlite ($\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$): An in situ synchrotron study. *Chemical Geology*. 2000, **2000**

- (1 - 2), Pages 129-140. DOI: 10.1016/S0009-2541(99)00205-3
- [25] ISU N., ISHIDA H., MITSUDA T., Influence of quartz particle size on the chemical and mechanical properties of autoclaved aerated concrete (I) tobermorite formation, *Cem. Concr. Res.* 25 (2). 1995, Pages 243–248
- [26] ISU N., TERAMURA S., ISHIDA H., MITSUDA T., Influence of quartz particle size on the chemical and mechanical properties of autoclaved aerated concrete (II) fracture toughness, strength and micropore, *Cem. Concr. Res.* 25 (2). 1995, Pages 249–254.
- [27] KANEHIRA S., KANAMORI S., NAGASHIMA K., SAEK T., VISBAL H. Controllable hydrogen release via aluminium powder corrosion in calcium hydroxide solutions. *Journal of Asian Ceramic Societies.* 2013, 2013 (1), 8. DOI: 10.1016/j.jacer.2013.08.001
- [28] Canov jergym, [online] [cit. 15. 09. 2018] Dostupné z: <http://canov.jergym.cz/anorgrov/rovnice/al.html>
- [29] HOUSTON J.R., MAXWELL R.S. a CAROLL S.A. Transformation of metastable calcium silicate hydrates to tobermorite: reaction kinetic and molecular structure from XRD and NMR spectroscopy. *Geochemical Transaction.* 2009, 2009 (1), 12. DOI: 10.1186/1467-4866-10-1
- [30] TAYLOR H. F. W. *Cement chemistry.* 2nd ed. London: T. Telford, 1997. ISBN 0727725920.
- [31] KASHIHIRA S., YAMANAKA S., INOUE T., KOMATSU T., TOYOSHIMA H., Quantum Chemical Determination of the Al-Substituted Site in Tobermorite. *Journal of the American Ceramic Society.* Volume 77, Issue 11, November 1994 DIO: 10.1111/j.1151-2916.1994.tb04540.x
- [32] MOSTAFA N.Y., SHALTOUT A.A., OMAR H., ABO-EL-ENEIN S.A. Hydrothermal synthesis and characterization of aluminium and sulfate substituted 1.1nm tobermorites. *Journal of Alloys and Compounds.* 2009, 2009 (1-2), 6. DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.11.130.
- [33] KOMARNENI S., BREVAL E., MIYAKE M., ROY R. Cation-Exchange Properties of (Al + Na) - Substituted Synthetic Tobermorites. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 35, No. 5, 385-390, 1987. DOI: 10.1346/CCMN.1987.0350509
- [34] KOMARNENI S., RUSTURN R., ROY D. M., FYFE C. A., KENNEDY G. J. Al-substituted tobermorite—The coordination of aluminum as revealed by solid-state

- 27Al magic angle spinning (MAS) NMR. *Cement and Concrete Research* 15(4):723-728, July 1985, DOI: 10.1016/0008-8846(85)90075-4
- [35] BARNES M. W., SCHEETZ B. The Chemistry of Al-Tobermorite and its Coexisting Phases AT 175 °C. MRS Online Proceeding Library Archive 179, January 1989, DOI: 10.1557/PROC-179-243
- [36] GLASSER F.P. a HONG S.Y. Phase relation in the CaO-SiO₂-H₂O systém at 200°C saturated steam pressure. *Cement and Concrete research*. 2004,2004(34), 5. DOI: 10.1016/j.cemconres.2003.08.009
- [37] FLEISCHHACKER, J. Vliv technologie výroby popílkového pórobetonu na vznik tobermoritických fází. Brno, 2015/2016. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta stavební. Vedoucí práce prof. Ing. Rostislav DROCHYTKA, CSc., MBA
- [38] KIKUMA J., TSUNASHIMA M., ISHIKAWA T., MATSUNO S., OGAWA A., MATSUI K., SATO M. In Situ Time-Resolved X-Ray Diffraction of Tobermorite Formation Process Under Autoclave Condition. *J. Am. Ceram. Soc.*, 93 [9] 2667–2674 (2010). DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.03815.x
- [39] KONUKLU Y., ERSOY O., Fabrication and characterization of form-stable phase change material/xonotlite microcomposites. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 168, August 2017, Pages 130-135. DOI: 10.1016/j.solmat.2017.04.019
- [40] CAO J., LIU F., LIN Q., ZHANG Y., Hydrothermal synthesis of xonotlite from carbide slag. *Progress in Natural Science*, Volume 18, Issue 9, 10 September 2008, Pages 1147-1153. DOI: 10.1016/j.pnsc.2008.01.036
- [41] SIAUCIUNAS R., BALTUSNIKAS A., Influence of SiO₂ modification on hydrogarnets formation during hydrothermal synthesis, *Cement and Concrete Research* 33, 2003, pp. 1789 – 1793. DOI: 10.1016/S0008-8846(03)00200-X
- [42] DUŠEK J., *Komplexy aminojílu a vybraných organických látek*. Brno. 2018. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Vedoucí práce: Ing. Filip Mravec, Ph.D.
- [43] Elektrárny Opatovice [online] [cit. 2018-25-11] Dostupné z: <https://www.eop.cz/energoadrovec>
- [44] CHEN Y. L., CHANG J. E., LAI Y. CH., KO M. S., CHEN Y. H., Recycling of steel slag fines for the production of autoclaved aerated concrete (AAC), September 2018, DOI: 10.1002/cepa.849

[45] ZDEB T. An analysis of the steam curing and autoclaving process parameters for reactive powder concretes. *Construction and Building Materials*, Volume 131, 30 January 2017, Pages 758 – 766. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.11.026

12 SEZNAM POUŽITÝCH OBRÁZKŮ

<i>Obrázek 1 – vybrané elektrárny a teplárny v ČR [9]</i>	<i>18</i>
<i>Obrázek 2 – Vysokoteplotní popílek [11]</i>	<i>18</i>
<i>Obrázek 3 – Detailní snímek vysokoteplotního popílku pořízený pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM) [11].....</i>	<i>18</i>
<i>Obrázek 4 – Fluidní ložový popel (vlevo), fluidní filtrový popel (vpravo) [11]</i>	<i>19</i>
<i>Obrázek 5 – Detailní snímek fluidního ložového popele (vlevo) a fluidního filtrového popele (vpravo) pořízeno pomocí metody SEM. [11]</i>	<i>20</i>
<i>Obrázek 6 – Hutnický průmysl v ČR [20].....</i>	<i>21</i>
<i>Obrázek 7 - Schéma výroby pórobetonu technologií CALSILOX [1]</i>	<i>23</i>
<i>Obrázek 8 – Grafické znázornění technologie autoklávování (změna teploty). [45]</i>	<i>24</i>
<i>Obrázek 9 – Grafické znázornění fází technologie autoklávování (změna tlaku). Čas t [h]. [1]</i>	<i>25</i>
<i>Obrázek 10 – Rozklad hliníku v prostředí nasyceném $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [27]</i>	<i>25</i>
<i>Obrázek 11 - Schématické znázorňující monoklinické buňky 11- Å tobermoritu. [31].....</i>	<i>27</i>
<i>Obrázek 12 – Schématický diagram stability ukazující existenci hydratovaných kalcium-silikátů za hydrotermálních podmínek [24]</i>	<i>28</i>
<i>Obrázek 13 – Rovnice vzniku tobermoritu [22].....</i>	<i>28</i>
<i>Obrázek 14 – SEM snímek čistého xonotlitu [39]</i>	<i>31</i>
<i>Obrázek 15 - SEM snímek čistého tobermoritu (vlevo) a Al-tobermoritu (vpravo) po 24h [32]</i>	<i>32</i>
<i>Obrázek 16 – SEM snímek čistého tobermoritu (vlevo) a S-tobermoritu (vpravo) po 24h [32]</i>	<i>32</i>

<i>Obrázek 17 – Čelistový drtič BB 200 (vlevo), pohled na vnitřní čelisti drtiče (vpravo).....</i>	<i>38</i>
<i>Obrázek 18 - omílací buben pro diskontinuální mletí OM 20</i>	<i>39</i>
<i>Obrázek 19 – Autoklávovací formy [37].....</i>	<i>39</i>
<i>Obrázek 20 – Autokláv vědeckého centra AdMaS</i>	<i>40</i>
<i>Obrázek 21 - Pyktometr AccuPyc II 1340 Pycnometer [9]</i>	<i>40</i>
<i>Obrázek 22 - Přístroj ZEB MAXAM PC Blain Star 32 [9]</i>	<i>40</i>
<i>Obrázek 23 - Laserový granulomert Malvern Mastersize 2000.....</i>	<i>41</i>
<i>Obrázek 24 – Laboratorní školní lis (vlevo), ocelové pastičky (vpravo).....</i>	<i>41</i>
<i>Obrázek 25 - ohyb (difrakce) paprsků a jejich interference [42].....</i>	<i>42</i>
<i>Obrázek 26 - Zařízení XRD PANalatical Empyrean, Cu – katoda $\lambda = 1,540598$ pro záření $K\alpha_1$ (vlevo) připravené vzorky v nosiči pro vyhodnocení v zařízení XRD PANalatical Empyrean (vpravo).....</i>	<i>42</i>
<i>Obrázek 27 - SEM Tescan MIRA3 XMU od firmy TESCAN</i>	<i>43</i>
<i>Obrázek 28 - Šamotové valounky – neupraveno (vlevo), upravené šamotové valounky v kulovém mlýnu měrný povrch $253 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ (vpravo).....</i>	<i>54</i>
<i>Obrázek 29 - Vyzdívka Silica – neupraveno (vlevo), upravená vyzdívka Silica v kulovém mlýnu měrný povrch $268 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ (vpravo).....</i>	<i>55</i>
<i>Obrázek 30 – Slévárenský písek – neupraveno (vlevo), upravený slévárenský písek v kulovém mlýnu měrný povrch $261 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ (vpravo).....</i>	<i>56</i>
<i>Obrázek 31 – Snímek rentgenogramu. Porovnání druhu autoklávu, malý autokláv (MA), velký autokláv (VA). Použit křemičitý písek Závada (ZAV). Číslo za označením je měrný povrch písku v $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. Izotermická výdrž byla 7 a 12 hodin. Q – křemen, T – tobermorit, C – CSH fáze, K – kalcit, P – portlandit.....</i>	<i>64</i>
<i>Obrázek 32 – Snímek rentgenogramu. Porovnání doby izotermické výdrže. Požitý křemičitý písek Závada (ZAV). Číslo za označením je měrný povrch písku v $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. Izotermická výdrž byla 7 a 12 hodin. Q – křemen, T – tobermorit, C – CSH fáze, K – kalcit, P – portlandit..</i>	<i>65</i>
<i>Obrázek 33 – Snímek rentgenogramu. Porovnání druhu křemičitého písku Závada (ZAV) a Dolní Lutyně (DL). Číslo za označením je měrný povrch daného písku v $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$.</i>	

<i>Izotermická výdrž byla konstantní 7 hodin. Q – křemen, T – tobermorit, C – CSH fáze, K – kalcit, P – portlandit.....</i>	<i>66</i>
<i>Obrázek 34 - Snímek elektronovým mikroskopem TESCAN, zvětšení 10 000 x. Vlevo vzorek ZAV 240, 7h, uprostřed vzorek ZAV 240, 12 h, vpravo vzorek MA ZAV 240, 7h.....</i>	<i>67</i>
<i>Obrázek 35 - Snímek elektronovým mikroskopem TESCAN, zvětšení 10 000 x. izotermická výdrž 7 h. Vlevo vzorek ZAV 130, uprostřed vzorek ZAV 240, vpravo vzorek ZAV 350.</i>	<i>67</i>
<i>Obrázek 36 – Vzorky 20x20x100 mm v autoklávovacím koši po autoklávování.</i>	<i>68</i>
<i>Obrázek 37 – Snímek rentgenogramu. Srovnání náhrady šamotovými valounky (ŠAM) s referenčním vzorkem (ZAV 240). Číslo za označením je měrný povrch daného písku v $m^2 \cdot kg^{-1}$, následuje množství náhrady v %. Izotermická výdrž byla konstantní 7 hodin. Q – křemen, T – tobermorit, C – CSH fáze, K – kalcit, P – portlandit.....</i>	<i>73</i>
<i>Obrázek 38 – Snímek rentgenogramu. Srovnání náhrady vyzdívkou Silica (SILI) s referenčním vzorkem (ZAV 240). Číslo za označením je měrný povrch daného písku v $m^2 \cdot kg^{-1}$, následuje množství náhrady v %. Izotermická výdrž byla konstantní 7 hodin. Q – křemen, T – tobermorit, C – CSH fáze, K – kalcit, P – portlandit.....</i>	<i>74</i>
<i>Obrázek 39 – Snímek rentgenogramu. Srovnání náhrady slévárenským pískem (PS) s referenčním vzorkem (ZAV 240). Číslo za označením je měrný povrch daného písku v $m^2 \cdot kg^{-1}$, následuje množství náhrady v %. Izotermická výdrž byla konstantní 7 hodin. Q – křemen, T – tobermorit, C – CSH fáze, K – kalcit, P – portlandit.....</i>	<i>75</i>
<i>Obrázek 40 - schéma přípravy vzorků (třetí etapa)</i>	<i>78</i>
<i>Obrázek 41 - Zkouška rozliti [9].....</i>	<i>79</i>
<i>Obrázek 42 - Vzhled makropórovité struktury vzorků pórobetonu. Vlevo vzorek ZAV (REF), vpravo vzorek SILI 50 - zborcená struktura</i>	<i>82</i>
<i>Obrázek 43 – Snímky rentgenogramu. Srovnání vlivu měrného povrchu písku ZAV a vyššího vodního součinitele na intenzitu difrakční linie tobermoritu. Číslo za označením je měrný povrch daného písku v $m^2 \cdot kg^{-1}$. Izotermická výdrž byla konstantní 7 hodin. Q – křemen, T – tobermorit, C – CSH fáze, K – kalcit, P – portlandit</i>	<i>83</i>
<i>Obrázek 44 – Snímky rentgenogramu. Srovnání vlivu množství náhrady ŠAM, SILI a PS na intenzitu difrakční linie tobermoritu. Číslo za označením je měrný povrch daného písku v $m^2 \cdot kg^{-1}$. Následuje procentuální množství náhrady. Izotermická výdrž byla konstantní 7 hodin. Q – křemen, T – tobermorit, C – CSH fáze, K – kalcit, P – portlandit</i>	<i>84</i>

Obrázek 45 – Snímek elektronovým mikroskopem TESCAN, zvětšení 10 000 x. izotermická výdrž 7 h. Vlevo vzorek ZAV REF, uprostřed vzorek ZAV 240 ($w = + 2\%$), vpravo vzorek ZAV 350. 85

Obrázek 46 – Snímek elektronovým mikroskopem TESCAN, zvětšení 10 000 x. izotermická výdrž 7 h. Snímek 1 – ŠAM 50, Snímek 2 – PS 50, Snímek 3 – SILI 50, Snímek 4 – SILI 50 (300)..... 85

13 SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 – Chemické složení vysokopecní strusky (teoretické rozmezí) [16].....	20
Tabulka 2 - Výhodné podmínky syntézy krystalických CSH - fázi z $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a amorfního oxidu křemičitého [36].....	30
Tabulka 3 - Chemické složení vápna Beroun.....	45
Tabulka 4 - chemické složení CEM I 52,5 N - Rohožník	46
Tabulka 5 - Vyhodnocení počátku a konce doby tuhnutí CEM I 52,5 N – Rohožník [9].....	47
Tabulka 6 - Fyzikální vlastnosti zvolených písků.....	49
Tabulka 7 - Chemické složení písků.....	49
Tabulka 8 - Úprava měrného povrchu písku Dolní Lutyně	50
Tabulka 9 - Úprava měrného povrchu písku Závada	51
Tabulka 10 – Chemické složení fluidního úletového popílku Třinec	52
Tabulka 11 - Fyzikální vlastnosti fluidního úletového popílku Třinec	52
Tabulka 12 – Úprava měrného povrchu Šamotové valounky	53
Tabulka 13 - Chemické složení šamotových valounků.....	54
Tabulka 14 – Fyzikální vlastnosti vyzdívky Silica	54
Tabulka 15 - Chemické složení vyzdívky Silica	55
Tabulka 16 – Fyzikální vlastnosti písku s vodním sklem	55
Tabulka 17 - Chemické složení písku s vodním sklem	56

<i>Tabulka 18 – Podíl surovin pro výrobu referenčního vzorku druhé etapy v %.....</i>	<i>58</i>
<i>Tabulka 19 - Navážky surovin pro výrobu vzorků druhé etapy s náhradou písku.....</i>	<i>59</i>
<i>Tabulka 20 - Vodní součinitel směsi s použitím písku DL, ZAV a odpovídající jemnosti mletí</i>	<i>59</i>
<i>Tabulka 21 - Nejvyšší intenzita tobermoritu pro vybrané vzorky s náhradou šamotovými valounky. Izotermická výdrž byla konstantní 7 hodin.....</i>	<i>73</i>
<i>Tabulka 22 - Nejvyšší intenzita tobermoritu pro vybrané vzorky s náhradou vyzdívky Silica. Izotermická výdrž byla konstantní 7 hodin</i>	<i>74</i>
<i>Tabulka 23 - Nejvyšší intenzita tobermoritu pro vybrané vzorky s náhradou slévárenského písku. Izotermická výdrž byla konstantní 7 hodin.....</i>	<i>75</i>
<i>Tabulka 24 – Podíl surovin pro výrobu referenčního vzorku třetí etapy v %</i>	<i>76</i>
<i>Tabulka 25 - Navážky surovin pro výrobu vzorků třetí etapy s náhradou písku</i>	<i>77</i>
<i>Tabulka 26 – Návrh surovinové směsi s použitím 50% náhrady šamotových valounků v %</i>	<i>89</i>
<i>Tabulka 27 - Návrh surovinové směsi s použitím 10% náhrady slévárenským pískem v %</i>	<i>89</i>

14 SEZNAM GRAFŮ

<i>Graf 1 - Křivka reaktivity vápna Beroun [9]</i>	<i>46</i>
<i>Graf 2 - Grafické znázornění zkoušky tuhnutí cementu dle normy ČSN 193 – 3 [9]</i>	<i>47</i>
<i>Graf 3 - Zrnitost vápna a cementu.....</i>	<i>47</i>
<i>Graf 4 - Distribuce velikosti částic vápna a cementu.....</i>	<i>48</i>
<i>Graf 5 - Zrnitost jednotlivých písků (číslo u označení je měrný povrch v $m^2 \cdot kg^{-1}$). DL - Dolní Lutyně, ZAV - Závada.....</i>	<i>48</i>
<i>Graf 6 - Distribuce velikosti částic jednotlivých písků (číslo u označení je měrný povrch v $m^2 \cdot kg^{-1}$). DL – Dolní Lutyně, ZAV – Závada.....</i>	<i>49</i>
<i>Graf 7 - Distribuce velikosti částic alternativních surovin (číslo u označení je měrný povrch v $m^2 \cdot kg^{-1}$). ŠAM – šamotové valounky, SILI – vyzdívka Silica, PS – slévárenský písek.....</i>	<i>57</i>

<i>Graf 8 - Zrnitost alternativních surovin (číslo u označení je měrný povrch v $m^2 \cdot kg^{-1}$). ŠAM – šamotové valounky, SILI – vyzdívka Silica, PS – slévárenský písek.....</i>	<i>57</i>
<i>Graf 9 - Parametry autoklávu při 7 hodinové výdrži na teplotě 190 °C [9]</i>	<i>60</i>
<i>Graf 10 - Parametry autoklávu při 12 hodinové výdrži na teplotě 190 °C [9]</i>	<i>61</i>
<i>Graf 11 – Pevnosti v tlaku jednotlivých autoklávovaných vzorků. (DL – křemičitý písek Dolní Lutyně, ZAV – křemičitý písek Závada). Číslo odpovídá hodnotě měrného povrchu daného písku.</i>	<i>62</i>
<i>Graf 12 – Objemové hmotnosti jednotlivých autoklávovaných vzorků. (DL – křemičitý písek Dolní Lutyně, ZAV – křemičitý písek Závada). Číslo odpovídá hodnotě měrného povrchu daného písku.</i>	<i>62</i>
<i>Graf 13 - Koeficient konstruktivnosti jednotlivých autoklávovaných vzorků (DL – křemičitý písek Dolní Lutyně, ZAV – křemičitý písek Závada). Číslo odpovídá hodnotě měrného povrchu daného písku.</i>	<i>63</i>
<i>Graf 14 – Objemové hmotnosti vzorků. Použitý křemičitý písek Závada jemnost mletí 240 $m^2 \cdot kg^{-1}$, s 10, 30 a 50 % náhradou (ŠAM – šamotové valounky, SILI – vyzdívka Silica, PS – slévárenský písek) autoklávovaný ve velkém autoklávu při izotermní výdrži 190 °C po dobu 7 a 12 hodin. Červená mez = hodnota objemové hmotnosti referenčního vzorku.....</i>	<i>69</i>
<i>Graf 15 – Pevnosti v tlaku vzorků. Použitý křemičitý písek Závada jemnost mletí 240 $m^2 \cdot kg^{-1}$, s 10, 30 a 50 % náhradou (ŠAM – šamotové valounky, SILI – vyzdívka Silica, PS – slévárenský písek) autoklávovaný ve velkém autoklávu při izotermní výdrži 190 °C po dobu 7 a 12 hodin. Červená mez = hodnota pevnosti v tlaku referenčního vzorku.....</i>	<i>70</i>
<i>Graf 16 - Pevnosti v tlaku vzorků. Použitý křemičitý písek Závada jemnost mletí 240 $m^2 \cdot kg^{-1}$, s 10, 30 a 50 % náhradou (ŠAM – šamotové valounky, SILI – vyzdívka Silica, PS – slévárenský písek) autoklávovaný ve velkém autoklávu při izotermní výdrži 190 °C po dobu 7 a 12 hodin. Červená mez = hodnota koeficientu konstruktivnosti referenčního vzorku</i>	<i>71</i>
<i>Graf 17 – Rozlití jednotlivých směsí. Měření ihned po zamíchání směsí.</i>	<i>79</i>
<i>Graf 18 – Objemová hmotnost pórobetonových vzorků. Izotermická výdrž 7 h. Měrný povrch křemičitého písku a alternativních surovin 240 $m^2 \cdot kg^{-1}$.</i>	<i>80</i>
<i>Graf 19 – Pevnost v tlaku pórobetonových vzorků. Izotermická výdrž 7 h. Měrný povrch křemičitého písku a alternativních surovin 240 $m^2 \cdot kg^{-1}$.</i>	<i>81</i>
<i>Graf 20 – Koeficient konstruktivnosti pórobetonových vzorků. Izotermická výdrž 7 h. Měrný povrch křemičitého písku a alternativních surovin 240 $m^2 \cdot kg^{-1}$.</i>	<i>81</i>

Graf 21 - Intenzita difrakční linie tobermoritu na vzorcích pórobetonu. Jedná se o intenzity difrakční linie na úhlu $8^\circ 2\theta$ 83

Graf 22 – Srovnání koeficientu konstruktivnosti s intenzitou difrakční linie tobermoritu. Jedná se o intenzity difrakční linie na úhlu $8^\circ 2\theta$ 88

15 SEZNAM ZKRATEK

Zkratka	Název česky	Název anglicky
C/S	molární poměr CaO/SiO ₂	molar ratio CaO/SiO ₂
XRD	rentgenová difrakční analýza (RTG)	x-ray diffraction
SEM/REM	skenovací/rastrovací elektronová mikroskopie	scanning/reflection electron microscope
CSH	kalciumhydrosilikáty	calciumsilicaatehydrates
ZAV	křemičitý písek Závada	quartz sand Závada
DL	křemičitý písek Dolní Lutyně	quartz sand Dolní Lutyně
ŠAM	náhrada šamotovými valounky	substitution of fireclay boulders
SILI	náhrada vyzdívkou Silica	substitution of Silica masonry
PS	náhrada slévárenským pískem	substitution of foundry sand
% hm.	hmotnostní procento	percent by weight
et al.	a kolektiv	and collective
MA	malý autokláv	small autoclave
VA	velký autokláv	big autoclave