



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

TEPELNĚ IZOLAČNÍ LITÉ ŽÁROVZDORNÉ MATERIÁLY

HEAT INSULATING MOULDED REFRACTORY MATERIALS

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Radoslav Novotný

ŠKOLITEL

SUPERVISOR

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.

BRNO 2016



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno

Zadání dizertační práce

Číslo dizertační práce: **FCH-DIZ0125/2015** Akademický rok: **2015/2016**
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student(ka): **Ing. Radoslav Novotný**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (P2820)
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808V016)
Vedoucí práce **prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.**
Konzultanti:

Název dizertační práce:

Tepelně izolační lité žárovzdorné materiály

Zadání dizertační práce:

Cílem dizertační práce je nalézt techniku a připravit litý tepelně izolační žárovzdorný materiál, který bude dosahovat nízké objemové hmotnosti, odpovídající klasifikační teploty a pevnosti dle zamýšlené aplikace. Tento souhrnný cíl lze rozdělit na dílčí cíle:

- Charakterizace vstupních surovin
- Návrh vhodného procesu vylehčování keramické suspenze pro přípravu litých tepelně izolačních žárovzdorných materiálů
- Popis mechanismu stabilizace vylehčené keramické suspenze
- Řízení kinetiky tuhnutí pojiva, které zajistí fixaci struktury vylehčené keramické suspenze
- Charakterizace a popis připravených materiálů

Termín odevzdání dizertační práce: 31.8.2016

Dizertační práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu dizertační práce. Toto zadání je přílohou dizertační práce.

Ing. Radoslav Novotný
Student(ka)

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 16.9.2015

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Disertační práce je zaměřena na studium výzkum a vývoj litých izolačních žáromateriálů. V poslední době je obecný trend nahrazovat tvarové netvarovými žáromateriály. S rostoucí potřebou po úsporách energií je také nezbytné, aby tyto materiály byly co nejlepšími tepelnými izolanty. Izolační vlastnosti těchto materiálů jsou dosaženy cíleně vnášenou porozitou. Porozitu v materiálu zajišťuje řízené zavádění vzduchu za vzniku napěněného materiálu. Tento proces byl dosažen vmícháváním předem připravené vodné pěny do surového žárobetonu nebo intenzivním mícháním žárobetonové suspenze s obsahem tenzidu. Nicméně pro úspěšnou přípravu vzorků bylo nutné analyzovat chování pěny a hlavně jak ovlivňují složky žárobetonu tuhnutí pojiva, kterým byl hlinitanový cement. Byly připraveny dva typy žárobetonů, kdy jeden byl založen na vylehčování kaolinu vodnou pěnou, kdy se využívalo schopnosti kaolinu rozvolnit svoje agregáty a zformovat se do vodného filmu pěny. Druhý na vylehčování multikomponentního systému in-situ mícháním. Avšak oba žárobetonu měly negativní vlastnosti, proto optimálních vlastností žárobetonu bylo dosaženo až jejich kombinací.

KLÍČOVÁ SLOVA

Izolační žárobeton, lehčení, pěna, tenzid, hlinitanový cement, kaolin

ABSTRACT

Doctoral thesis is focused on the study, research and development of heat insulating moulded refractory materials. The replacement of shaped instead of unshaped refractories is recently and strongly industrially demanded and belongs to ongoing research topics. With the increasing demand of energy savings, the excellent insulation properties are essential. The insulating properties of castables are the result of targeted porosity formation. The porosity is coming from the controlled air intrusion into material resulted to foamed structure. The foaming process was achieved by mixing of separately prepared aqueous foam into raw castable slurry or by in situ foaming of intensively mixed castable slurry with the surfactant additive. Nevertheless, the study of foam behaviour and the influence of additives on binder hydration and setting processes (i.e. calciumaluminate cement) was substantial for successful preparation of the experimental samples. The two types of the experimental samples were prepared. The first one was based on mixing of kaolin slurry with pre-prepared aqueous foam, whereas the de-agglomeration ability of kaolin specie was utilized to water-particle film formation. In situ foaming of multicomponent system is the second one. The both processes brought some negative attributes, so the optimal properties of prepared castables were achieved by their combination.

KEYWORDS

Insulating castables, foaming, foam, surfactant, calciumaluminate cement, kaolin

NOVOTNÝ, Radoslav *Tepelně izolační lité žárovzdorné materiály*: dizertační práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav chemie materiálů, 2016. 177 s. Vedoucí práce byl prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou doktorskou práci na téma „Tepelně izolační lité žárovzdorné materiály“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího doktorské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené doktorské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této doktorské práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

Brno

.....

(podpis autora)

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval vedoucímu disertační práce panu prof. Ing. Jaromíru Havlicovi, DrSc. a doc. Ing. Františku Šoukalovi, Ph.D. za odborné vedení, konzultace, trpělivost a podnětné návrhy k práci. Dále bych chtěl poděkovat Centru materiálového výzkumu za poskytnutí přístrojového vybavení a rodině za podporu po celou dobu mého studia.

Brno

.....

(podpis autora)

OBSAH

Úvod	10
Cíle práce	11
1 Teoretická část	12
1.1 Keramika	12
1.1.1 Suroviny	12
1.1.2 Reologické vlastnosti	13
1.2 Technické žárovzdorné materiály	15
1.2.1 Oxidová žárovzdorná keramika	16
1.2.2 Neoxidová žárovzdorná keramika	16
1.3 Žárovbetony	16
1.3.1 Složení žárobetonů	17
1.4 Žárovzdorné materiály pro pecní zařízení	20
1.4.1 Typy používaných materiálů	20
1.4.2 Mechanické vlastnosti za vysokých teplot	22
1.4.3 Koroze žárovzdorných materiálů	23
1.4.4 Tepelné vlastnosti	26
1.5 Netvarové žárovzdorné materiály	28
1.5.1 Rozdělení žárobetonů	28
1.6 Složky Matrix	30
1.6.1 Pojiva - cementy	30
1.6.2 Hydratovatelné oxidy	33
1.6.3 Urychlovače a retardéry hydratace pojiv	35
1.6.4 Nevazebná složka matrix	36
1.7 Ostřiva	38
1.7.1 Lehčená ostřiva	38
1.8 Izolační žárobetony	40
1.8.1 Konvenční lehčení	41
1.8.2 Replikační techniky	41
1.8.3 Lehčení žárobetonů napěňováním	43
1.8.4 Pěny s obsahem částic	43
1.9 Sušení	49
1.9.1 Tok media přes materiál	51
1.9.2 Efekt přídatku vláken na sušení	51
1.10 Výpal a slinování	52

2	Experimentální část	54
2.1	Materiály	56
2.2	Metody	58
2.2.1	Reologie	58
2.2.2	Analýza stability pěny a snímky vzorků	58
2.2.3	Vodná pěna	59
2.2.4	Izotermická kalorimetrie	60
2.2.5	Příprava žárobetonů	62
2.2.6	Sušení a výpal	62
2.2.7	Analýza mechanických vlastností	62
2.2.8	Optická a elektronová mikroskopie	63
2.2.9	Rentgenová difrakční analýza	63
2.2.10	Porozita	63
2.2.11	Meření tepelné vodivosti	64
2.2.12	TG – DTA analýza	64
2.2.13	Řez žárobetonem	65
3	Výsledky a diskuse	66
3.1	Reologie kaolinové suspenze	66
3.1.1	Ztekucení pomocí superplastifikátorů	66
3.1.2	Ztekucení pomocí uhličitánů alkalických kovů	67
3.2	Příprava vodné pěny její stabilita a stabilizace	68
3.2.1	Stabilita pěny	68
3.2.2	Stabilizátory pěny	70
3.3	Vliv komponent žárobetonu na hydrataci CAC	74
3.3.1	Tenzidy, plastifikátory a stabilizátory	74
3.3.2	Matrix	79
3.3.3	Ostřívo	86
3.4	Kaolinový ŽB lehčený pěnou	87
3.4.1	Pojivo žárobetonu	87
3.4.2	Pěna s různou koncentrací tenzidů	89
3.4.3	Žárobeton na bázi kaolinu s různým obsahem SP	92
3.4.4	Stabilizace kaolinové pěny pomocí CMC	94
3.4.5	Náhrada kaolinu metakaolinem	95
3.4.6	Zvýšení obsahu Al_2O_3	95
3.4.7	Vliv ostříva	97
3.4.8	Kaolinový žárobeton	101
3.4.9	Sušení žárobetonu na bázi kaolinu	102
3.5	Mullitový ŽB lehčený SCHM	103

3.5.1	Koncentrační závislost SCHM	105
3.5.2	Vliv doby vylehčování	107
3.6	Vliv kaolinu na mullitový ŽB	108
3.6.1	Přídavek kaolinu v sušině	110
3.6.2	Vylehčování žárobetonu kaolinovou pěnou	113
3.6.3	Kombinace kaolinového a mullitového žárobetonu	118
3.6.4	Hydr. CAC v mullit. ŽB vylehčeným kaolinovým ŽB	118
3.7	Vlastnosti žárobetonu v závislosti na výšce sloupce	121
3.8	Procesy v žárobetonu během výpalu	122
4	Závěr	127
	Literatura	129
	Seznam symbolů, veličin a zkratk	149
	Přílohy	151

ÚVOD

Lité tepelně izolační žárovzdorné materiály v praxi nabývají stále většího významu ruku a postupně nahrazují materiály tvarové. V mnoha aplikacích jsou již dnes nenahraditelné. Výhodou netvarových žáromateriálů a žarobetonových prefabrikátů je především snadná a rychlá instalace, snadná konstrukce jednoduchých i složitých vyzdívek, které mohou získat potřebné parametry až v průběhu prvního výpalu. Takovéto typy materiálů také umožňují snadné opravy torkretováním nebo doléváním porušených částí. Při jejich aplikaci vzniká menší množství spár, což přispívá k vyšší stabilitě konstrukce a v neposlední řadě mohou dosahovat lepších fyzikálně-mechanických parametrů.

Všechny technologie probíhající za vysokých teplot jsou energeticky velice náročné a tedy i ekonomicky nákladné. Zásadního snížení nákladů můžeme dosáhnout aplikací vhodně zvolené izolační vyzdívky agregátů.

Snížit tepelnou vodivost materiálu je možné několika způsoby. Jedním z nich je použití surovin, které mají samy nízkou tepelnou vodivost. Nicméně stále se tyto keramické suroviny pohybují s tepelnou vodivostí v oblasti jednotek $W \cdot K^{-1} \cdot m^{-1}$. Tepelná vodivost je způsobena přenosem kinetické energie atomů v materiálu, je pro další snížení tepelné vodivosti nutné sáhnout po méně kompaktním systému. Tímto mohou být kapaliny, nicméně jejich použití a aplikace by byla problematická nebo spíše nesmyslná. Poslední možností je využít plynů, tzn. velmi řídkého systému s nízkou tepelnou vodivostí (setiny $W \cdot K^{-1} \cdot m^{-1}$). Jeden z nejdostupnějších plynů je tedy vzduch, který je všudepřítomný a není potřeba nijak složitě distribuovat. Nejjednodušší možností je vytvořit skelet z tuhé látky, která bude obsahovat co nejvíce plynné fáze.

Tyto materiály lze připravit několika způsoby. V přírodě existují materiály jako perlit nebo vermikulit, které během ohřevu dehydratují a uvolněná voda v nich vytvoří porozitu. Takové látky se následně použijí jako ostřívo, které žarobeton vylehčí. Nicméně problémem těchto látek je jejich nízká objemová hmotnost (OH), která je spojená s transportem velkého objemu materiálu. Další možností je využití látek, které jsou tuhé nebo kapalné a během výpalu se přemění na plynou. Po výpalu v zůstane v materiálu dutina, která má tvar původní tuhé částice. Tyto látky se obecně nazývají vyhořivací přísady. Můžeme do nich řadit například odpadní suroviny jako jsou dřevní piliny, u kterých je problematické zajistit z dlouhodobého hlediska stabilní vlastnosti.

Ideálním způsobem vylehčování je vhnět nebo vmíchat vzduch přímo do suspenze v místě přípravy žarobetonu. Toto je umožněno tenzidy, které vytvoří stabilní pěnu. Pomocí cementu, který pěnu zafixuje, a lze dosáhnout cílené pěnové struktury žarobetonu.

CÍLE PRÁCE

Cílem disertační práce je nalézt techniku a připravit litý izolační žárovzdorný materiál, který bude dosahovat nízké objemové hmotnosti, odpovídající klasifikační teploty a pevnosti dle zamýšlené aplikace. Tento souhrnný cíl lze rozdělit na několik dílčích cílů:

- Charakterizace vstupních surovin
- Návrh vhodného procesu vylehčování keramické suspenze pro přípravu litých tepelně izolačních žárovzdorných materiálů
- Popis mechanismu stabilizace vylehčené keramické suspenze
- Řízení kinetiky tuhnutí pojiva, které zajistí fixaci struktury vylehčené keramické suspenze
- Charakterizace a popis připravených materiálů

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Keramika

Keramika^{1,2} je anorganický nekovový materiál s heterogenní strukturou, tvořenou krystalickými látkami o různém složení a uspořádání, jež mohou být prostoupeny skelnou fází. Keramika také obsahuje menší či větší množství pórů.

Výroba je založena na vytvarování a tepelném zpracování práškových látek, které se zpevní a zhutní výpalem. Vzniklý polykrystalický produkt se mineralogickým složením zpravidla výrazně liší od výchozích látek. Minerály vzniklé výpalem jsou často minerály známé v přírodě a vyznačují se pevností, chemickou a tepelnou odolností. Keramika lze rozdělit na tyto oblasti:[1]

Dělení dle použití: Podle oblastí použití rozeznáváme keramiku stavební, užitkovou, technickou, žárovzdornou, zdravotnickou, elektrotechnickou, figurální, uměleckou aj.[1]

Dělení dle složení: Podle složení keramiku silikátovou (klasická na bázi jílových surovin), hořečnatou, celsianovou, lithnou, oxidovou (korundová, zirkoničitá aj. keramika) a neoxidovou (keramika na bázi boridů, karbidů, nitridů. . .).[1]

1.1.1 Suroviny

Keramika je založena na jemných surovinách. V tradiční keramice se jedná o přírodní látky, v konstrukční keramice zpravidla o látky syntetické. Dělení probíhá dle jejich vlastností v procesu výroby keramického střepu. Ovšem poslední dobou v pokročilé keramice s použitím povrchově aktivních látek a dalších přísad toto rozdělení postupně ztrácí význam a smysl.[1]

Plastické suroviny

Plastické suroviny umožňují přípravu tvárného plastického těsta. V tradiční keramice se jde o jílové minerály jako je kaolin, jíly a hlíny, zatímco u konstrukční keramiky jsou těmito zástupci velmi jemné synteticky připravené látky.[1]

¹Z řeckého slova Keramos, které bylo odvozeno ze staršího kořene Sanskrtu, kde toto slovo znamenalo vypálit. Řekové ho pak používali pro výrobky získané působením ohně na materiál z hlíny a znamenal "spálené věci"[2]

²Název keramika se používá jak pro tvarované keramické výrobky, tak pro vypálený materiál a průmyslové odvětví

Neplastické suroviny – ostřiva

Neplastické suroviny zvané ostřiva snižují smrštění při sušení a výpalu, ale zároveň snižují plasticitu a tvárnost keramického těsta. Oproti plastickým surovinám se většinou jedná o neporézní hrubozrnné látky, které se během výpalu nesmršťují. Zástupci jsou například křemen, korund, aj.[1]

Neplastické suroviny – taviva

Neplastické suroviny zvané taviva se před výpalem chovají velmi podobně jako ostřiva, ale během výpalu tvoří taveninu a urychlují slinování. Typickým zástupcem jsou alkalické živce. Nicméně taviva jsou v žárovzdorné keramice nežádoucí.[1]

Distribuce velikosti částic surovin

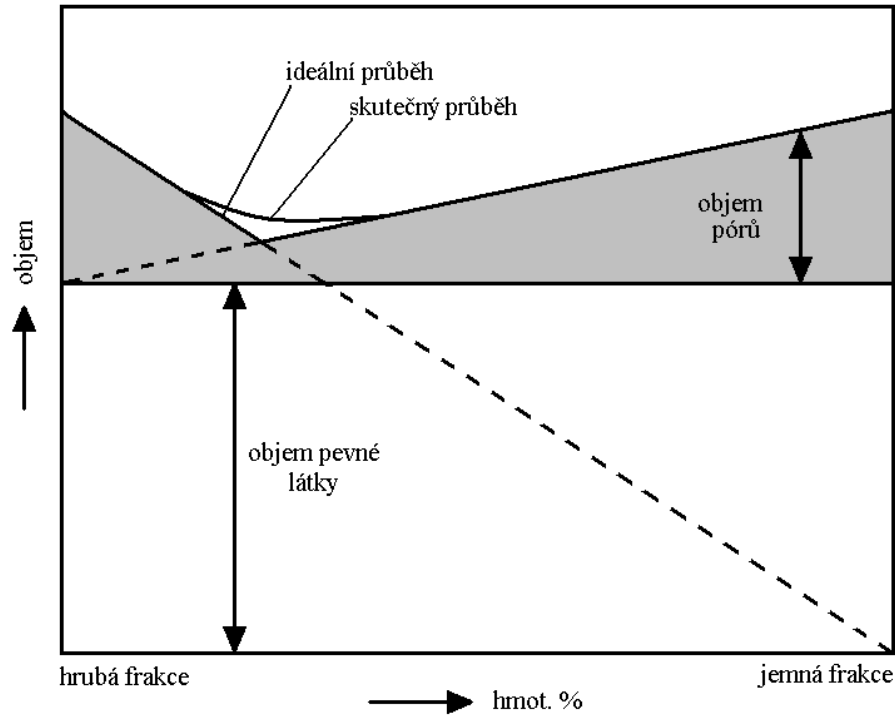
Široká distribuce velikosti částic keramických surovin umožňuje přípravu hutného keramického materiálu ještě před výpalem. Výsledkem je nižší smrštění a menší napětí během výpalu, které dovoluje použití vyšších teplotních gradientů při výpalu nebo výrobu velkých tvarů.[1]

Porozitu keramického materiálu lze řídit mísením více frakcí s různou velikostí částic. Pokud se mísí surovina o dvou velikostech částic, tak že se přidává jemná složka k hrubé, jemná složka nejprve vyplňuje póry mezi složkou hrubou a dochází ke snižování porozity. V okamžiku zaplnění těchto pórů již další přídavek jemné složky opět porozitu zvyšuje. U binárních směsí je ideální poměr 70 % hrubé frakce a lze dosáhnout teoretické porosity³ až 25 %. Výsledkem je obj. smrštění 22–40 % tj. 7–13 % lineárně. Při mísení tří různých frakcí je optimální poměr složek 50 % hrubé, 40 % jemné a 10 % střední frakce.[1]. Distribucí velikosti částic v žárobetonech se zabýval Silva[3]. Nuri a Sako studoval vliv submikronových částic matrix na vlastnosti žárobetonů.[4][5] Zou se zabýval vlivem distribuce částic na korozní odolnost izolačních žárobetonů[6]

1.1.2 Reologické vlastnosti

Keramické výrobky se připravují buď tvarováním z plastických těst nebo litím do forem. Tyto systémy se svojí reologií značně liší od standardního newtonského chování kapalin.[1]

³V monodispersních soustavách při kubickém uspořádání činí objem pórů 48 % celkového objemu a při nejtěsnějším hexagonálním uspořádání 26 % celkového objemu



Obr. 1.1: Objemové poměry při mísení jemné a hrubé frakce

Plastická těsta

Plastické těsto označuje v keramickém průmyslu tvárnou směs, která si v syrovém stavu uchovává získaný tvar. Do určitého napětí vkládaného na materiál se chová jako pevná látka, po vložení kritického napětí se nevratně deformuje. Zde se jedná o reologické (Obr.1.2) chování Bighamova typu, popisuje ho rovnice 1.1.

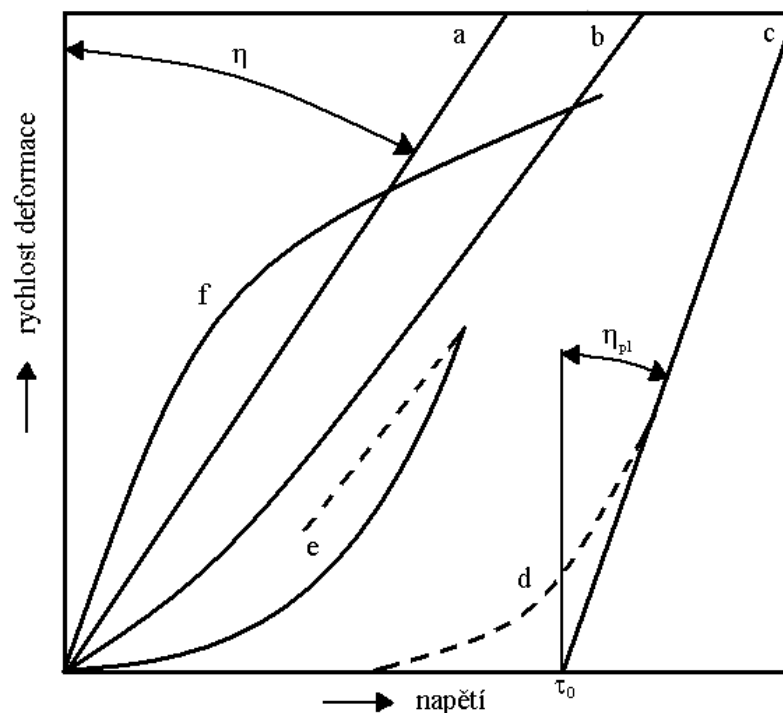
$$\tau = \tau_0 + \eta_{pl} \cdot \left(\frac{d\epsilon}{dt} \right) \quad (1.1)$$

Kde τ je smykové napětí, τ_0 je mez toku, η_{pl} je plastická viskozita, $\frac{d\epsilon}{dt}$ je rychlost relativní deformace (s^{-1}). Po překročení meze toku se Bighamovo těleso chová podobně jako newtonská kapalina.[1]

Licí suspenze

Lití keramických suspenzí do forem je častá příprava keramických výrobků. Suspenze jsou obvykle složeny z několika fází z nichž rozhodující vliv na chování při lití má právě jílová složka. Suspenze lze odlévat i bez jílové složky. Konzistence pak závisí kromě obsahu vody na velikosti a tvaru částic a na povaze látek sorbovaných na povrchu částic suspenze.[1]

Licí suspenze se chovají téměř jako newtonské kapaliny. Jílové složky vykazují vratný sol-gel přechod, který způsobuje tixotropní chování. Přídavkem malého



Obr. 1.2: a - newtonské, b - anomální, c - plastické Binghamovo, d - reálné plastické, e - tixotropní, f - dilatantní; viskozita je dána tenfentou naznačeného úhlu

množství elektrolytů se napomáhá deflokulaci shluků a dochází ke snížení viskozity systému. Tato operace se nazývá ztekucení. Jde o významný zásah do koloidně chemické podstaty jílových minerálů. Ty mají ve struktuře Ca^{2+} nebo Mg^{2+} ionty způsobující koagulaci částic. Při přidavku Na^+ iontů se tyto objemnější ionty vymění s ionty Ca^{2+} , tím je náboj na povrchu částic vykompenzován a již nedovoluje přiblížení částic na dosah koagulačních sil. Pokud se na částici sorbuje i anion, vzniká pevně vázaná vrstva, která brání koagulaci. Pro tento případ jsou nejvhodnější anionty polymerní povahy, ligninosulfonany, sulfonovaný polymer naftalenformaldehydu, sulfonovaný polymer melaminformaldehydu.[7][8][9]

1.2 Technické žárovzdorné materiály

Velká část keramických materiálů obsahuje více složek. Existuje však velká skupina látek na bázi jednoduchých materiálů vysokých teplotách tání určené pro specifické aplikace, tzv. žárovzdorné materiály (ŽVM). Mimo odolnost proti vysokým teplotám se v tomto odvětví uplatňují požadavky na mechanické, elektrické vlastnosti a aj..

Mezi materiály s nejvyššími teplotami tání patří karbidy, nitridy, boridy a oxidy. Většina průmyslových ŽVM je založena na oxidech, protože ostatní uvedené sloučeniny jsou nestálé v oxidační atmosféře.[1][10]

1.2.1 Oxidová žárovzdorná keramika

Oxidovou žárovzdornou keramikou jsou označeny ŽVM založeny převážně na jednom žárovzdorném oxidu, kdy při výpalu nedochází k chemické přeměně základní složky. Někdy se přidává malé množství jiné látky, ale hlavní složkou je neustále základní oxid. Nejrozšířenějšími zástupci této keramiky je slinutý korund a zirkoničitá keramika.[1][10]

1.2.2 Neoxidová žárovzdorná keramika

Neoxidová keramika byla vyvíjena s cílem získat materiál odolný proti vysokým teplotám. Tyto sloučeniny mají nejvyšší teploty tání ze všech známých látek. Od oxidů se liší svoji chemickou povahou. U oxidů převažuje iontová vazba a strukturní mřížku tvoří zejména kyslíkové ionty s kationty umístěnými v jejich mezerách. U neoxidových převažuje kovalentní vazba (SiC , B_4C , Si_3N_4 , BN) nebo vazba kovová (TiC , UC , WC , TaC , TiN). Látky s kovalentní vazbou jsou charakteristické svým velkým elektrickým odporem s charakteristikou polovodičů. Druhá skupina se svými vlastnostmi podobá kovům. Ke slinutí je nezbytná velmi vysoká teplota a inertní atmosféra. Některé látky jako SiC , BN se neslinují, příčinou je potlačená difuze vakancí nebo převládající transport v plynné fázi. Keramika se z těchto látek připravuje reakčním slinováním⁴. [1][10]

1.3 Žárobetony

Žárobetony patří do rodiny monolitických materiálů, která se intenzívně rozvíjí posledních 30 let. Žárobetony dnes zahrnují velmi komplexní technické parametry, které jsou nezbytné pro velmi široké průmyslové uplatnění. V nynější době žárobetony postupně nahrazují žárovzdorné cihly a tvarové materiály pro jejich vyšší užitnou hodnotu a snazší instalaci.[11]

Žárobetony se skládají z žárovzdorného ostřiva, matrix, vazebných činidel a příměsí. Pro nenáročné nízkoteplotní aplikace jsou dodávány v pytlích. Před aplikací se mísí s vodou a následně jsou litím, vibrováním, dusáním aplikovány do formy. Ve formách materiál tuhne pomocí chemických (hydratace) reakcí. Běžně používané žárobetony jsou složeny z ostřiva a matrix při teplotě použití až do 1850 °C.[11][12]

⁴Výchozí suroviny spolu reagují, krystalující produkt vyplňuje póry a vytváří hutný systém. Typické pro SiC a Si_3N_4 [14]

Tab. 1.1: Obecné složení žárobetonů[11]

Surovina	Množství (%)
Ostřivo	40–80
Matrix	5–50
Pojivo	2 - 30
Příměsi	< 1

1.3.1 Složení žárobetonů

Každý komponent žárobetonu je navržen na základě fyzikálních a chemických požadavků konečného výrobku. Obecné složení žárobetonu je uvedeno v tabulce (Tab.1.1).

1. Chemické a mineralogické složení
 - Obsah Al_2O_3 → žárovzdornost
 - Mineralogické složení (mullit, korund, křemen, kristobalit, ...)
2. Hustota materiálu
 - Hutné ($> 1920 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
 - Středně lehčené ($1600\text{--}1920 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
 - Lehčené ($< 1600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
3. Obsah cementu (CaO v cementu)
 - Konvenční ($> 2,5 \%$ CaO)
 - Nízký obsah cementu ($1\text{--}2,5 \%$ CaO)
 - Ultra nízký obsah cementu ($0,2\text{--}1 \%$ CaO)
 - Bezcementové ($< 0,2 \%$ CaO)
4. Zpracování
 - Dusací
 - Vibračně zhutnitelné
 - Lité
 - Stříkané

Žárovzdorné ostřivo tvoří zpravidla nadpoloviční část žárobetonu a tvoří jeho skelet. Velikost částic se pohybuje od $300 \mu\text{m}$ a je důležitá pro dosažení potřebné distribuce velikosti částic. Ostřiv existuje velmi velké množství a jejich kombinací lze dosáhnout požadovaných vlastností žárobetonu. Základní typy a jejich vlastnosti jsou uvedeny v tabulce (Tab.1.2) V izolačních žárobetonech jsou hutná ostřiva pro snížení objemové hmotnosti nahrazena částečně nebo úplně ostřivy lehčenými (Tab.1.3).[11]

Aby bylo možné řídit reologii, smrštění, složení (chemické, mineralogické), pojivový systém, atd. jsou do žárobetonů přidávány přísady. V tabulce (Tab.1.4) jsou uvedeny nejběžněji používané přísady, modifikátory a jejich primární funkce. Žáro-

Tab. 1.2: Ostřiva na bázi $(\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2)$ [11]

Ostřivo	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (%)	Max. teplota použití ($^\circ\text{C}$)
Alumina - tabulární, tavená	> 99	1870
Alumina technická	94–98 / 1–2	1760
Bauxit	84–90 / 5–7	1870
Mullit	74–76 / 19–24	1760
Bauxitický kaolin	58–70 / 26–37	1760
Andaluzit	57–61 / 38–40	1760
Kalcinovaný kaolin	40–47 / 49–55	1650
Pyrofilit	13–30 / 65–80	1425
Tavený křemen	0 / 99,7	1370

Tab. 1.3: Izolační ostřiva[11]

Ostřivo	Chemické složení	poměr složek (%)
Vermikulit	64–128	1090
Perlit	140–190	1370
Haydit	720–1050	1200
Sféry	480–640	1200–1500
Zlom izolačních tvarovek	480–960	1525
Lehčený šamot	450–720	1650
Kuličkový korund	540–610	1800

beton se skládá z mnoha dalších aditiv, ty jsou již přidávány pro specifické aplikace daného žárobetonu (Tab.1.5). Přídavky těchto látek jsou ve velmi malém množství (typicky $< 0,2$ %) s výrazným účinkem na vlastnosti žárobetonu. Pro správné množství a druh aditiv s požadovaným efektem na vlastnosti žárobetonu jsou nezbytné zkušenosti a laboratorní testy.[11]

Druhy pojiv se postupně rozrůstají, ale jsou zpravidla založeny za hlinitanovém cementu. V posledních 20ti letech byly vyvinuté bezcementové žárobetony založené na hydratovatelné alumině (ρ – alumina), jílech, křemičitém úletu, reaktivní alumině, fosfátové vazbě nebo polymerní pryskyřici.[11]

Tab. 1.4: Přísady a modifikátory[11]

Ostřiva/aditiva	Chemické složení		Funkce
Jemně mleté ostřivo	různé		Chemie, mineralogie, vývoj a modifikace
Kalcinovaná alumina	$\alpha - Al_2O_3$		Chemie, mineralogie, vývoj a modifikace
Reaktivní alumina	$\alpha - Al_2O_3$		Řízení reologie, pojivový systém
Křemen	SiO_2		Řízení smrštění
Křemičitý úlet	SiO_2		Reologie, modifikace pojiv
Kyanite	$3Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$		Řízení smrštění, nastavení mineralogie
Jíly	Aluminosilikáty		Řízení reologie, pojivo
Zirkon	$ZrSiO_4$		Redukce kovů, strusky, vlivu alkálií
Uhlík/grafit	C		Redukce kovů, vlivu strusky
Úletový popílek	Různé		Nízkoteplotní ostřivo

Tab. 1.5: Nejběžnější aditiva používaná v žárobetonech[11]

Aditivum	Funkce				
	Akceler.	Retardér	Řízení pH	< H ₂ O	Plastifik.
Uhličitan litný	+				
Hydroxid vápenatý	+		+		
Uhličitan sodný	+		+		
Hydrogenuhličitan sodný		+			
Citronan sodný		+		+	+
Fosforečnan sodný		+		+	+
Polyakrylát sodný				+	+
Polykarboxylát				+	+
Kyselina citronová		+			
Kyselina boritá		+			

1.4 Žárovzdorné materiály pro pecní zařízení

Proti předchozí skupině se žárovzdorné materiály⁵ pro pece liší zejména hrubozrnějším střepem, které jsou složeny z jemné složky (matrix) a hrubé složky (ostřívo). V případě specifického použití se může jednat i o jiné typy materiálů (například tavený $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$). Předpokladem teplotní odolnosti je, že všechny majoritní fáze mají vyšší teplotu tání než je teplota použití materiálu. Tavenina může být přítomna pouze v takovém množství a viskozitě, aby nezpůsobila deformaci výrobku. Základními parametry charakterizující tyto materiály jsou:[13][1]

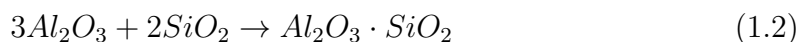
1. Schopnost odolávat vysoké teplotě bez fyzikálního a chemického porušení.
2. Termofyzikální chování: mechanická pevnost, deformace pod zatížením, odolnost proti teplotním rázům a otěruvzdornost
3. Chemická interakce: Korozí vysokoteplotními taveninami a plyny, interakce mezi různými druhy materiálů.

1.4.1 Typy používaných materiálů

$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

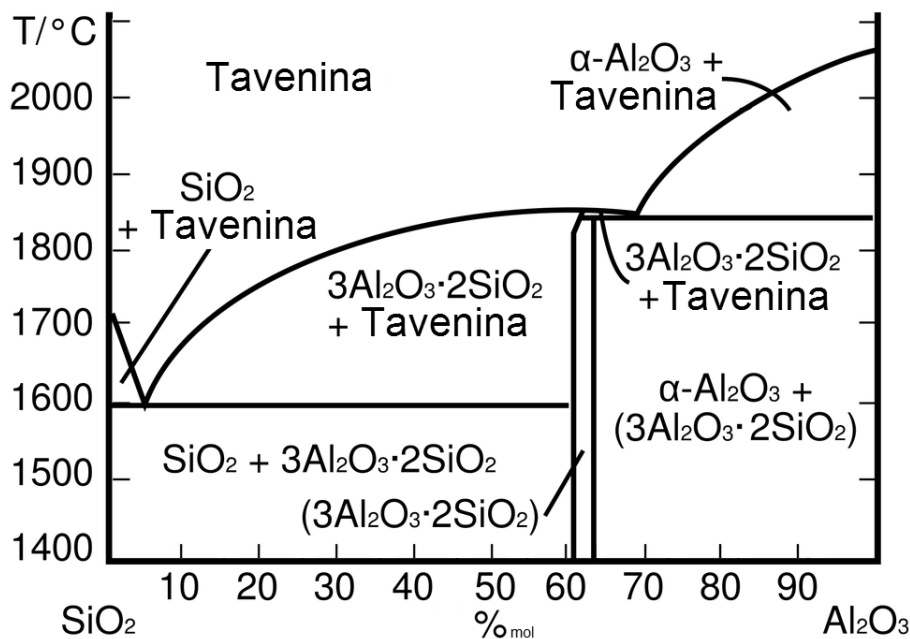
Žárovzdorné materiály založené na systému $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, který vysvětluje fázový diagram (Obr.1.3), jsou nejčastěji používaným materiálem. Systém obsahuje pouze sloučeninu mullit, který vyniká vysokou teplotou tání $1850\text{ }^\circ\text{C}$. S rostoucím obsahem mullitu v ŽVM roste i jeho žárovzdornost.

Mullit je produktem zahřívání směsi, která obsahuje $71,6\%$ Al_2O_3 a $28,4\%$ SiO_2 , během které probíhá reakce 1.2. S rostoucím obsahem Al_2O_3 postupně mizí tavenina. Po překročení stechiometrického složení mullitu vzniká tavenina mullitu, ovšem eutektikum mezi mullitem a Al_2O_3 je při teplotě $1840\text{ }^\circ\text{C}$ a při obsahu cca 68% Al_2O_3 , dále již systém obsahuje korund s teplotou tání přibližně $2050\text{ }^\circ\text{C}$, tím se žárovzdornost materiálu jako celku dále zvyšuje. Pokud ŽVM obsahuje 90% Al_2O_3 je teplota jeho použití až do $1800\text{ }^\circ\text{C}$.



Materiály připravené z pálených jílu obsahují od 38 do 40% Al_2O_3 s teplotou použití do $1600\text{ }^\circ\text{C}$. Silimanit, andaluzit a kyanit obsahují mezi 50 a 60% Al_2O_3 . Pro vyšší obsah Al_2O_3 je nezbytný přídavek kalcinovaného bauxitu popřípadě synteticky připraveného Al_2O_3 , kterým lze dosáhnout až 99% obsahu Al_2O_3 .

⁵Z anglického refractories dle ASTM znamená nekovové materiály schopné odolávat vysokým teplotám a vhodné jako konstrukční materiály pro průmyslové pece[13]



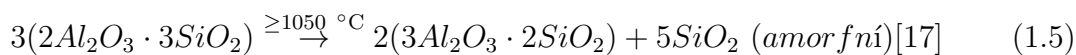
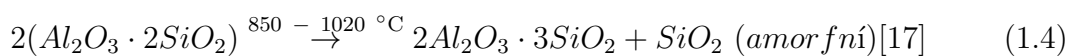
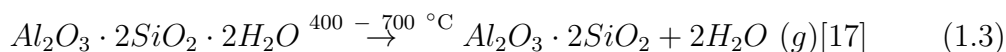
Obr. 1.3: Binární fázový diagram systému $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [15]

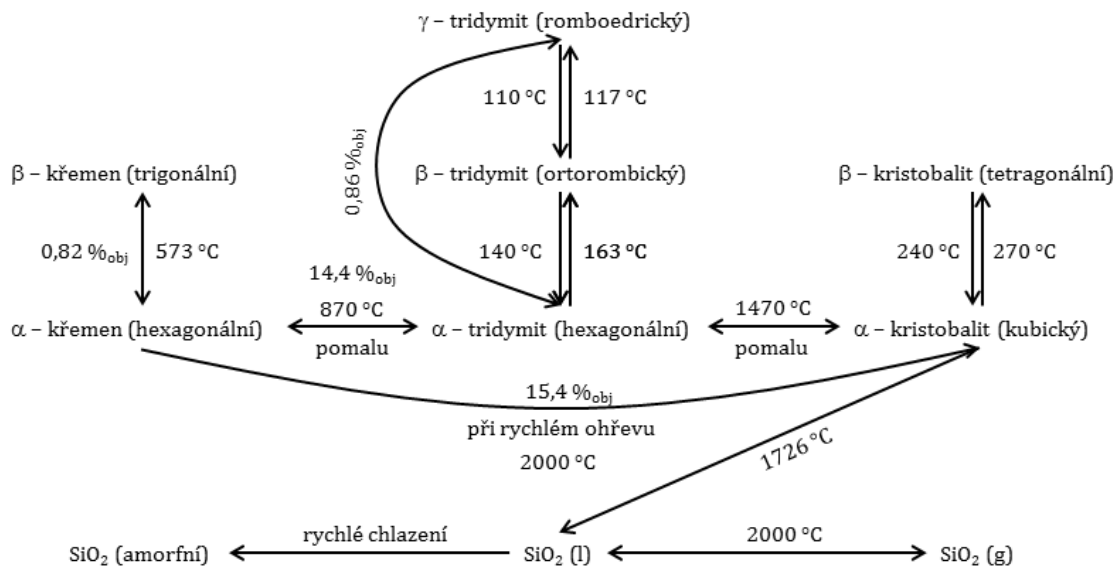
Žádná surovina není absolutně čistá a obsahuje taviva a to zejména Na_2O , K_2O , CaO , FeO , Fe_2O_3 a TiO_2 . Ty vytvářejí v materiálu skelnou fázi, která i v malém množství výrazně mění parametry výsledného materiálu.

Chování surovin během výpalu

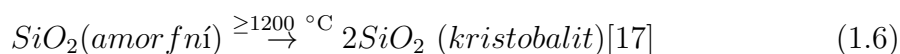
V případě šamotu dochází během výpalu jílových minerálů, které jsou základní složkou šamotu, k následujícím změnám. Nejprve do $150\text{ }^\circ\text{C}$ dochází k sušení fyzikálně vázané vody. Od $400\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ dochází k dehydroxylaci kaolinitu na metakaolin dle reakce 1.3. Při teplotě okolo $1000\text{ }^\circ\text{C}$ dochází k tvorbě defektního spinelu dle rovnice 1.4 a amorfního SiO_2 , nad $1050\text{ }^\circ\text{C}$ vzniká mullit dle rov. 1.5 a opět amorfní SiO_2 . S rostoucí teplotou nad $1200\text{ }^\circ\text{C}$ přechází dle rov.1.6 amorfní SiO_2 na kristobalit. [16]

Jíly obsahují malé množství volného nebo nezreagovaného SiO_2 ve formě křemene, který s rostoucí teplotou během výpalu podléhá strukturním změnám (Obr.1.4).





Obr. 1.4: Strukturální změny SiO₂ během ohřevu



1.4.2 Mechanické vlastnosti za vysokých teplot

Pevnost za normální teploty je v přímém vztahu se stupněm slinutí. Ovšem vysoký stupeň slinutí a tím i vysoká pevnost může být dosažena pouze vznikem nízkotající taveniny. Pro objektivní výsledky musí být mechanická pevnost měřena v závislosti na rostoucí teplotě. Při vzniku taveniny dochází k eliminaci míst, kde se může vyskytovat koncentrace napětí a v určitém intervalu teplot se zvýší mechanická pevnost materiálu. Další nevýrazné extrémy mohou nastat při modifikačních přeměnách složek materiálu, např. SiO₂. [1]

Za vysokých teplot dochází k tečení pod napětím. Po dosažení dané teploty se v čase rychlost deformace snižuje. Konstantní je pouze v případě vysokých teplot a vzniku nízkoviskozních tavenin. Postupný pokles rychlosti je způsoben interakcí mezi taveninou a pevnými fázemi, tzn. krystalizace taveniny, popřípadě pokračující doslinování. Při velmi malých napětích se tělesa deformují z části elasticky, ale nikoliv ihned po odstranění vloženého napětí. Deformační intervaly různých materiálů jsou různé, například u šamotu (efekt vysokoviskozní taveniny) je tento interval v okolí 200 °C, zatímco v případě dinasu (kde současně dochází ke zhroucení krystalové struktury) je kolem 10 °C. [1] Ouedraogo sledoval creep zatěžováním vzorků tlakem 20, 40 a 60 MPa při 900 °C v redukční atmosféře. Při zatížení 60 MPa sledoval terciární creep, který postupně vedl k poškození materiálu. [18]

1.4.3 Koroze žárovzdorných materiálů

Žárovzdorné materiály jsou používané v zařízeních, které velmi často obsahují korozivní prostředí. Toto korozivní prostředí je nejčastěji tvořeno taveninami fází. Při zvýšené teplotě tato tavenina chemicky reaguje s žárovzdornou vyzdívkou a dochází k jejímu ztenčování. Typ chemického prostředí (redukční nebo oxidační) má zásadní vliv na průběh chemických reakcí. „Koroze žáromateriálů může být obecně definována jako: Koroze žáromateriálů je opotřebení těchto materiálů ztrátou jejich tloušťky a hmotnosti v oblasti styčné plochy mezi materiálem a taveninou (plynem)“. Korozi odolnost žáromateriálů se popisuje základními principy.[11]

Vliv pH prostředí

Platí obecné pravidlo, že stejné se stejným nereaguje. Kyselá vyzdívka je méně náchylná ke korozivnímu působení kyselého prostředí, naopak velmi snadno koroduje v prostředí alkalickém a naopak. Kyselý materiál je ten, který je složen z oxidů tvořících kyseliny a alkalický tvořících zásady. Neutrální jsou tvořeny zpravidla směsí oxidů (CaO/SiO_2). Komplexnější definice kyselosti a zásaditosti je dána vztahem (1.7), když je $V > 1$ - materiál je alkalický; $V < 1$ - materiál jsem kyselý.[11]

$$V = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + \text{MnO} + \dots}{\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3 + \dots} \quad (1.7)$$

Vliv porozity a koročních rychlostí

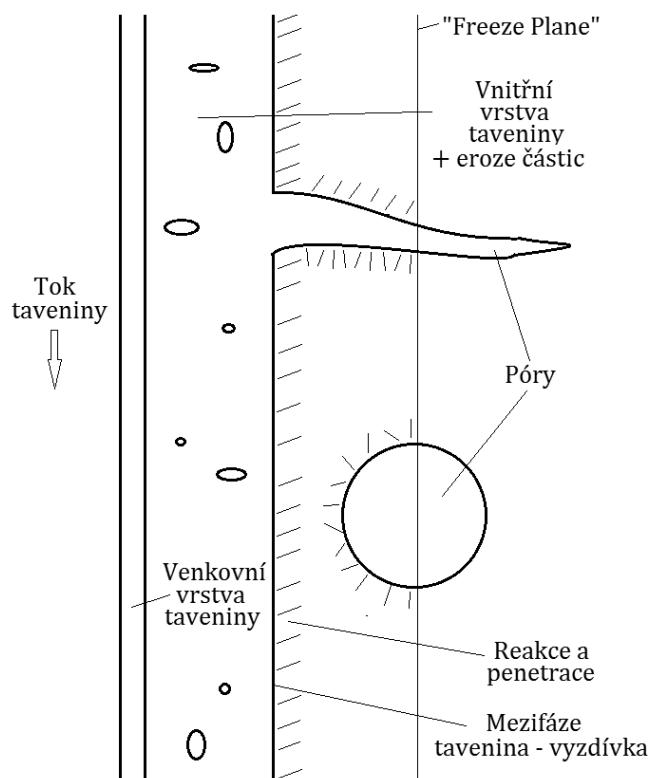
Většina žáromateriálů obsahuje volný prostor nebo porozitu. Porozita může být tvořena otevřenými póry, kterými může penetrovat korozivní médium do materiálu, nebo uzavřenými póry, kterými korozivní médium proniká obtížně. Pokud žáromateriál porozitu neobsahuje, je korozivní proces limitován pouze na jeho styčný povrch „hot face“. V případě přítomnosti porozity proniká korozivní médium otevřenou porozitou a působí uvnitř materiálu.[11][6]

Koroze žáromateriálu je závislá na hloubce jeho penetrace, ta je závislá zejména na typu korozivního média a jeho schopnosti pronikat materiálem (smáčivost, viskozita,...) a teplotním gradientu vyzdívky.[19] Korozivní médium vniká do vyzdívky až do oblasti tzv. „freeze plane“, kdy je teplota již dostatečně nízká a tavenina tuhne.[11]

Koroze v plynné fázi

Plynná fáze v pecích může mít částečný nebo jediný vliv na korozi žáromateriálů. Procesy, které jsou příčinou této koroze:

1. Transport alkálií k povrchu ŽVM



Obr. 1.5: Koroze ŽVM taveninou[11]

2. Úbytek ŽVM vlivem koroze s plynou fází
3. Střídající se oxidační a redukční atmosféra způsobuje objemové změny a může vést až k odprýskávání ŽVM.

Transport alkálií způsobuje takzvané zesklenní povrchu. Alkalické sloučeniny mohou tékat v atmosféře pece. Snížením alkalických sloučenin na povrchu ŽVM dochází k jejich difúzi z těla na povrch. Tento jev navíc usnadňuje penetraci plynné fáze do materiálu. Teplota tání sodných a draselných produktů reakce s mullitovými ŽVM jsou uvedeny v tabulce (Tab.1.6).[11]

Tab. 1.6: Teplota tání alkalických fází

Fáze	Teplota tání (°C)
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ (Albit)	1100
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (Carnegit)	1526
$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ (Sandinite)	1220
$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ (Leucit)	1686
$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (Kaliofylit)	>1700

Tab. 1.7: Charakterizace žárovzdorných oxidů z hlediska reakčního chování

Typ	reakce	žárovzdorný materiál
Kyselý	Oxid + H ₂ O → kyselina	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ – SiO ₂ , ZrO – SiO ₂
Zásaditý	Oxid + H ₂ O → zásada	MgO
Neutrální	Amfoterní charakter	Al ₂ O ₃ , chromit, spinel, forsteri

Velmi hutné materiály jsou odolné proti chemické korozi, ale jsou méně odolné proti odprýskávání, které může vést při tepelných šocích ke značnému opotřebením žárovzdorného materiálu.[11]

Vychází se z předpokladu chemické podobnosti styčných materiálů: podobné materiály spolu nereagují. Pokud je styčným materiálem s vyzdívka látka kyselého charakteru, měla by stejného charakteru i vyzdívka (Tab.1.7). Dalším faktorem je smáčecí úhel, který charakterizuje styk taveniny s pevnou fází a přenos hmoty mezi sebou.[11]

Při vytvoření kontaktu mezi taveninou a tuhou fází, závisí převod pevné látky do taveniny na rychlosti povrchové reakce a transportu reakčních produktů na rozhraní. Povrchová reakce bývá rychlejší než transport, tudíž je rychlost koroze řízena difúzí, která je poměrně pomalá. V případě stacionární taveniny o vysoké viskozitě se jedná o nestacionární děj, který v čase zpomaluje, lze jej charakterizovat druhým Fickovým zákonem dle rovnice 1.8.[1]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1.8)$$

Častější případ je ten, kdy tavenina proudí, ať už nucenou nebo volnou konvekcí, popřípadě koncentračním spádem. Pokud je proudění kolmé ke směru difúze, korozní děj probíhá tak, jako by látka difundovala nehybnou vrstvičkou taveniny o konstantní tloušťce δ . V tomto případě je rychlost koroze konstantní a lze vyjádřit Noyesovým-Nernstovým vztahem dle rovnice 1.9.[1]

$$J_A = -D \cdot \frac{c_i - c_\infty}{\delta} \quad (1.9)$$

Kde J_A je hustota difúzního toku rozpuštěné pevné látky A na rozhraní, udávající současně rychlost rozpouštění v g·cm⁻²·s⁻¹, c je koncentrace A v g·cm⁻³, indexy i a ∞ se vztahují k roztoku na rozhraní s pevnou látkou a ke kapalině dostatečně vzdálené od difúzní vrstvy. Rychlost proudění snižuje tloušťku difúzní vrstvy tak, že rychlost koroze je závislá na rychlosti proudění taveniny. Korozí ŽVM taveninami se zabývali.[20][21]

1.4.4 Tepelné vlastnosti

Tepelná vodivost⁶ ŽVM nezávisí pouze na porositě, ale také na velikosti pórů, tvaru pórů, jejich vzhledu (textura) a chemickém a mineralogickém složení. Fyzikální faktory ovlivňující tepelnou vodivost materiálu jsou: konvekční proudění plynů, záření při vyšších teplotách a tepelná vodivost tuhé fáze materiálu. Mikroporézní izolační materiál může dosahovat nižších tepelných vodivostí, než je tep. vodivost vzduchu.

Kolem 500 °C začíná převažovat v izolačních materiálech tepelný transport zářením, který je velmi závislý na množství a velikosti pórů. S rostoucí teplotou roste přenos tepla uvnitř pórů jak konvekcí, tak zářením. S klesající velikostí pórů příspěvek konvekce klesá. S rostoucí teplotou nad 500 °C (materiál začíná "žhnout") se ohřívá zářením jedna stěna póru od druhé a zvyšuje se tepelná vodivost materiálu jako celku (Obr.1.6).[1]

Výhody použití tepelně izolačních materiálů v pecních zařízeních:

- Snížení spotřeby energie
- Optimalizace teploty venkovní stěny vyzdívky
- Redukce hmotnosti celého zařízení použitím tenších stěn
- Zkrácení cyklu u pecí s periodickým provozem
- Snazší manipulace s lehčím materiálem při stavbě vyzdívky

Izolační materiály používané v žárovzdorném průmyslu lze rozdělit na:

- Izolační žárovzdorné cihly
- Izolační desky a tvarové materiály
- Izolační žárobetony
- Materiály na bázi keramických vláken⁷
- Snazší manipulace s lehčím materiálem při stavbě vyzdívky

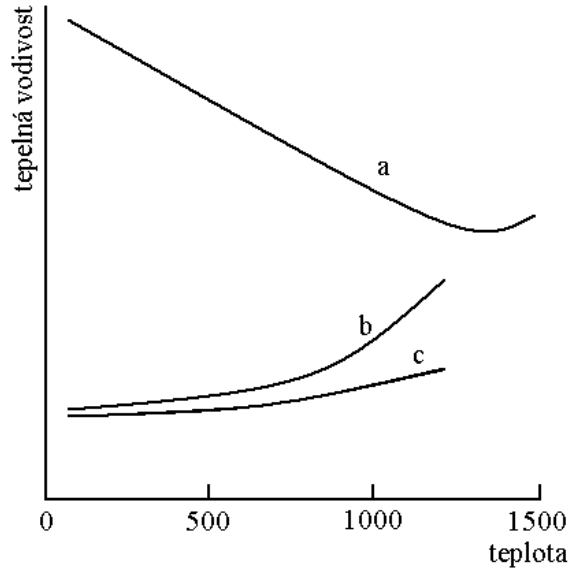
Tepelná vodivost

Tepelné vlastnosti porézních materiálů jsou užitečné z hlediska jejich použití. Pokud jsou póry v materiálu dostatečně malé, je v nich potlačeno konvekční proudění plynu. Výsledný prostup tepla je pak součtem tepelného prostupu stěn pórů a jejich hran a plynu v nich obsažených. V průměru je $\frac{1}{3}$ stěn pórů rovnoběžná s každou osou prostoru a proto může být tepelná vodivost popsána vztahem 1.10.

$$\tilde{\lambda} = \frac{1}{3} \left(\frac{\tilde{\rho}}{\rho_s} \right) \cdot \lambda_s + \left(1 - \left(\frac{\tilde{\rho}}{\rho_s} \right) \right) \cdot \lambda_g \quad (1.10)$$

⁶Označuje schopnost látky, materiálu vést teplo. Představuje rychlost s jakou se šíří teplo z teplejší do chladnější části látky a je charakterizována součinitelem tepelné vodivosti.

⁷Vláknitý materiál na bázi 99,9 % SiO₂ o objemové hmotnosti 144,2 kg·m⁻³ byl použit jako tepelný štít raketoplánů.[22]



Obr. 1.6: Závislost tepelné vodivosti materiálu na teplotě: a) hutný b) s velkými póry c) s malými póry[1]

První člen na pravé straně vztahu 1.10 popisuje vedení tepla přes stěny a hrany póru (vodivost λ_s , kde $\tilde{\rho}$ je objemová hustota materiálu jako celku a ρ_s je hustota tuhé fáze materiálu), druhý popisuje vedení tepla přes plyn obsažený v pórech (vodivost λ_g ; pro suchý vzduch $\lambda_g = 0,025 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Toto je adekvátní aproximace pro pěny o velmi nízké objemové hmotnosti. Jakmile stěny a hrany zabírají větší část objemu, tak hodnota $\frac{\tilde{\rho}}{\rho_s}$ roste. Pro tento objemový zlomek zapsaný jako $\frac{t^3}{L^3}$ nebo jako $\left(\frac{\tilde{\rho}}{\rho_s}\right)^{\frac{3}{2}}$ je nutné vztah upravit na tvar 1.11.

$$\tilde{\lambda} = \frac{1}{3} \left(\left(\frac{\tilde{\rho}}{\rho_s} \right) + 2 \cdot \left(\frac{\tilde{\rho}}{\rho_s} \right)^{\frac{3}{2}} \right) \cdot \lambda_s + \left(1 - \left(\frac{\tilde{\rho}}{\rho_s} \right) \right) \cdot \lambda_g \quad (1.11)$$

Při aplikaci na klasickou porézní keramiku lze příspěvek vedení přes plyn zanedbat. Tepelně izolační materiály mají nízkou hustotu a jejich celková tepelná vodivost se blíží tepelné vodivosti vzduchu λ_g , tudíž je tento člen ve vztahu nezbytný.[23] Tepelná difuzivita porézních struktur je pak definovaná vztahem 1.12.

$$a = \frac{\lambda}{\rho \cdot C_p} \quad (1.12)$$

Kde C_p je specifické teplo v $J \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Specifické teplo \tilde{C}_p je stejné jako má látka, ze které je materiál připraven. Při zanedbání příspěvku tepelné vodivosti pomocí plynu, pak můžeme tepelnou difuzivitu materiálu \tilde{a} zapsat jako rovnici 1.13.

$$\tilde{a} = \frac{\tilde{\lambda}}{\tilde{\rho} \cdot \tilde{C}_p} \approx \frac{1}{3} \left(1 + 2 \left(\frac{\tilde{\rho}}{\rho_s} \right)^{\frac{1}{2}} \right) \cdot \frac{\lambda_s}{\rho_s \cdot C_{p,s}} \quad (1.13)$$

Je zajímavé, že tepelná difuzivita je víceméně téměř nezávislá na relativní hustotě materiálu.[23] Studium tepelné vodivosti porézních materiálů se podrobně věnovali Carson, Jagjiwanram a Nait-Ali..[24][25][26] Tepelnou vodivostí porézního materiálu na bázi mullitu se zabýval.[27][28]

1.5 Netvarové žárovzdorné materiály

Žáromateriály se běžně připravují lisováním tvarovek z vlhkých směsí. Netvarové žárovzdorné materiály slouží k přípravě monolitických vyzdívek pecí, jak pro studené tak i horké opravy vyzdívek a nebo jako malta k jejich spojování. Tyto materiály se také označují jako žárobeton⁸ (ŽB). Jedná se materiál velmi podobný klasickému betonu, obsahuje pojivo, kamenivo (ostřívo) a vodu. Liší se v surovinovém složení, které je závislé na konkrétních požadavcích. Nachází zde uplatnění hlinitanový cement (CAC), který narozdíl od portlandského cementu (PC) vyniká žárovzdorností. ŽB se používá převážně k výrobě monolitických vyzdívek.[29]

Možné typy vazeb v žárobetonech:

1. Hydraulická vazba Tuhnutí a tvrdnutí probíhá za pokojové teploty
2. Keramická vazba Tvrdnutí a slinování probíhá při výpalu
3. Chemická vazba Anorganická nebo anorganicko-organická, ale bez hydraulické reakce při pokojové nebo zvýšené teplotě. Typickým zástupcem je fosfátová vazba
4. Organická vazba Tuhnutí a tvrdnutí probíhá za pokojové nebo zvýšené teploty

1.5.1 Rozdělení žárobetonů

Dle obsahu cementu

Konvenční: Konvenční žárobeton obsahuje okolo 20–30 % CAC a nyní se již téměř nepoužívá. Hlavním faktorem ovlivňujícím jeho použití je vysoký obsah cementu, tím i obsah CaO v žárobetonu.[30]

Střední obsah cementu MCC: Žárobeton se středním obsahem cementu má oproti konvenčnímu ŽB snížený obsah CAC na 10 až 15 %. Snížení je převážně zajištěno použitím plastifikátorů, které zároveň zajišťují lepší reologické vlastnosti.[30]

⁸V anglické literatuře jsou označovány termínem "castables"

Nízký obsah cementu LCC: Žárovbeton s nízkým obsahem cementu má matrix složenou z křemičitého úletu a mikroaluminu. Tyto složky umožňují snížit obsah CAC na 3–8 %. [30]

Ultranízký obsah cementu ULCC: Žárovbeton s ultranízkým obsahem cementu je dosažen aplikací cíleně navržených speciálních aditiv a dispergačních přísad. Obsah CAC je snížen až na 2 %. [30][31]

Bez cementové NCC: Bez cementové žárovbetony byly poprvé vyvinuty koncem devadesátých let. Cílem vývoje bylo nahradit CAC, který je nosičem CaO a vytváří s ostatními sloučeninami nízkotající eutektika. Ve srovnání s ULCC, které obsahují 0,5–1 % CaO mají NCC limitní obsah CaO menší než 0,2 %. Tento trend je patrný s postupným snižováním obsahu CAC u LCC a ULCC. NCC se připravují z velmi jemných surovin a aditiv, které zajišťují reologickou zpracovatelnost směsi za minimálního přídatku vody. NCC dospěly do stavu vlastností kvalitativně shodných s pálenými tvarovými výrobky. [32][33][34][35]

Při přípravě těchto ŽB dochází k prodloužení výrobní doby. ŽB s běžným obsahem CAC (až 15 %) tvrdne v celém objemu stejně a v případě hlinitanového cementu je tento jev pozorovatelný zanedlouho od přípravy surové směsi. NCC začínají tuhnout nejdříve na povrchu, který je vystaven okolí a dochází zde k vypařování vody, ale uvnitř jsou stále tekuté. [30][36]

Dle reologických vlastností

Vibračně zhutnitelné: Vibračně zhutnitelné ŽB obsahují vysoký podíl hrubozrnného ostřiva a nízkého podílu matrix (cca 31 %). Pro kompletní vyplnění prostoru bednění a zhutnění samotného materiálu je nezbytné použití vibračního zařízení. [29]

Lité SFC: Lité ŽB vyplní celý prostor bednění a zhutní se pouze příspěvkem gravitační síly. Tohoto efektu je dosaženo zvýšením obsahu matrix (cca 39 %) nebo přidávkou aditiv, které snižují tečné napětí matrix. [29] Litými žárovbetony se zabývali. [37][38][39]

Čerpatelné: ŽB připravené z nejjemnějších surovin s podílem matrix okolo 45 %. Jejich hlavní vlastností je tekutost. [29][40]

1.6 Složky Matrix

1.6.1 Pojiva - cementy

Cementy jsou jemně mleté anorganické materiály, které po smíchání s vodou vytváří kaši, která důsledku hydraulické reakce tuhne a tvrdne. Po předchozím zatuhnutí na vzduchu dále tuhne a tvrdne i pod vodou, při zachování pevnosti a stability.

Základních cementových pojiv existuje velké množství druhů, které dávají celé spektrum provozních teplot. Komerčně dostupné jsou dva typy cementů (portlandský a hlinitanový). Portlandský cement lze trvale používat do teplot 30–400 °C, zatímco hlinitanové cementy s vysokým obsahem Al_2O_3 až do teploty 2000 °C.

Portlandský cement

Portlandský cement (PC) je jemně mletý portlandský slínek, který se připravuje výpalem vápence s obsahem jílu na teplotu 1450 °C.

Nízká teplotní odolnost klasického portlandského cementu je způsobena obsahem portlanditu, který se nad teplotou 500 °C rozkládá dle reakce 1.14.[41]



Vzniklý CaO je silně hygroskopickou látkou a okamžitě přímá vodu (i ze vzdušné vlhkosti) za vzniku portlanditu. Během této částečně reversibilní reakce dochází k expanzi objemu a vzniku defektů v daném materiálu. Někdy je cíleně přidáván pro tvorbu nových fází.[42]

Hlinitanový cement

Hlinitanový cement (CAC) je univerzální cement používaný ve speciálních aplikacích, které využívají jeho chemické odolnosti, vysoké pevnosti, žárovzdornosti, odolnosti proti otěru, aj..[42]

Doba zpracovatelnosti CAC s vysokým obsahem oxidu hlinitého je přibližně stejná jako u běžných portlandských cementů, tvrdnutí tohoto cementu probíhá podstatně rychleji. Po jednom dni dosahuje pevnost v tlaku přibližně 60 MPa.[42]

Po smíchání s vodou dochází k jeho rozpouštění za současného uvolňování vápenatých, hlinitanových a hydroxylových iontů. Bezvodé hydráty reagují na povrchu s vodou a na fázovém rozhraní se tvoří vrstva hydrátů, kdy stupeň jejich krystalinity ovlivňuje propustnost vrstvy a je řídicím krokem reakce.[76] Po vytvoření dostatečně velkých nukleí dochází k tvorbě pevných krystalických hydrátů.[43]

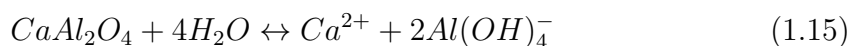
V hlinitanovém cementu se během hydratace netvoří $Ca(OH)_2$ a tím nedochází k jeho rozrušování rehydratací vzniklého CaO, tak jako u PC.[42]

Tab. 1.8: Chemické složení cementů

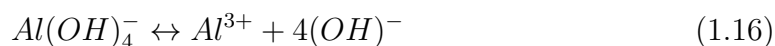
Složení	Šedý PC	Low HC	Medium HC	Bílý HC	Bílý high HC
Al ₂ O ₃	4–6	36–42	48–60	65–75	80–82
CaO	63–67	36–40	36–40	25–30	15–20
SiO ₂	19–23	3–8	3–8	< 0,5	< 0,5
Fe ₂ O ₃	2–3,5	12–20	1–3	< 0,5	< 0,2
TiO ₂	< 0,5	2	3	-	-
MgO	1	1	0,1	-	-

Obecným omezujícím faktorem cementů jako žárovzdorných pojiv je obsah CaO, který po výpalu vytváří nízkotající eutektika. Se zvyšujícím se obsahem Al₂O₃, jak je uvedeno v tabulce (Tab.1.8), se v cementu snižuje obsah CaO a následně i obsah těchto eutektik v připraveném materiálu. Běžně dostupný CAC obsahuje bezvodé fáze monokalciium aluminát (CA) (40–70 %), dikalciium aluminát (CA₂) (< 25 %), a dodekakalciium heptaaluminát (C₁₂A₇) (< 3 %). Nejžárovzdornější je fáze CA₂, ale její hydratace je velmi pomalá. Naopak fáze C₁₂A₇ vykazuje nízkou žárovzdornost, ale vysokou rychlost hydratace, která může urychlit hydrataci hlavní fáze CA.[44]

Za hlavní sloučeninu schopnou hydratace se v CAC považuje CA. Hydratace začíná v okamžiku, když se povrch částic pojiva dostane do kontaktu s vodou. Tento krok lze popsat následující chemickou rovnicí 1.15.



Ion Al(OH)₄⁻ uděluje cementové suspenzi bazický charakter díky jeho malé disociaci na Al³⁺ a (OH)⁻ ionty. Základní rovnováha je dána disociační konstantou K_b, dle rovnice 1.16 dochází ke zvyšování pH1.17.

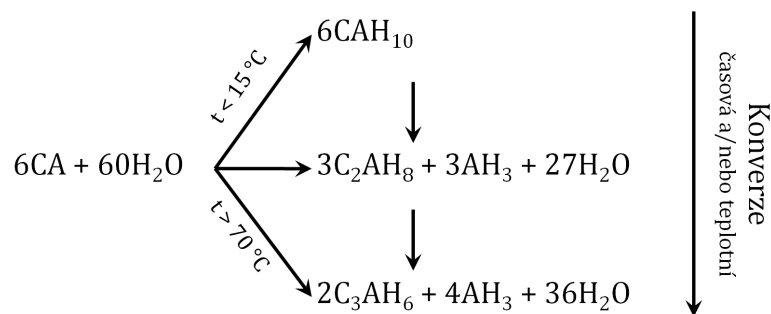


$$K_b = \frac{[Al^{3+}][OH^-]^4}{[Al(OH)_4^-]} = 1,8 \cdot 10^{-2} \quad (1.17)$$

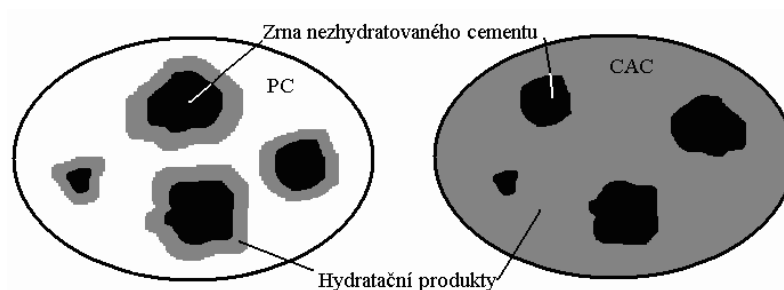
Použití tohoto cementu v ŽB je výhodné z hlediska spotřeby velkého počtu molů vody na jednu molekulu CA. Celá struktura lité směsi se tak při hydrataci fixuje nejen tvorbou hydrátů, ale také ztrátou reologické vody, kterou představuje rovnice 1.18.[45]



Hydratace HC je proti klasickému PC rychlá, obvykle po 24 hodinách je uvolněno 70–90 % veškerého hydratačního tepla. Tento vývoj je schopen v čisté tuhnutí



Obr. 1.7: Hydratační reakce fáze CA [31]



Obr. 1.8: Rozdíl ve tvorbě hydratačních produktů mezi PC a CAC

pastě CAC zvýšit teplotu nad 100°C . Tuhnutí a tvrdnutí HC jsou velmi teplotně závislé děje: kalcium aluminát dekahydrát (CAH_{10}) je hlavním produktem hydratace za teplot nižších než 20°C [46], dikalcium aluminát oktahydrát (C_2AH_8) a hydroxid hlinitý (AH_3) při teplotě okolo 30°C a trikalciem aluminát hexahydrát (C_3AH_6) a AH_3 za teplot vyšších než 55°C . Všechny hydráty v čase přecházejí (Obr.1.7) v nejstabilnější fázi C_3AH_6 . Narozdíl od použití ve stavebnictví tato dodatečná konverze fází nehraje v žárovzdorném průmyslu významnou roli.[44]

Rozpustnost cementových fází roste s koncentrací Ca^{2+} a $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ iontů v roztoku. V okamžiku vzniku nasyceného roztoku dochází k vysrážení hydrátů v celém objemu, jak je zřejmé z obrázku (Obr.1.8). Vzniklé hydráty snižují koncentraci iontů Ca^{2+} a $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ v roztoku a umožní další rozpouštění bezvodých fází. Tento cyklický proces pokračuje do spotřebování všech bezvodých hydratovatelných fází.

Pomalý proces nukleace probíhá do doby vysrážení prvního krystalického hydrátu, toto období se nazývá indukční perioda. Po vytvoření krystalických hydrátů je preferována heterogenní nukleace na jejich povrchu a hydratace probíhá již velmi rychle. Narůstající hydráty se propojují s hydráty na sousedních částicích za vzniku jejich pevného spojení, tento proces se nazývá tuhnutí.[47]

Strontnatý a barnatý cement

Strontnatý cement je velmi podobný klasickému CAC, ve kterém je nahrazen atom Ca^{2+} atomem Sr^{2+} . Hlavní cemenová fáze stroncium aluminát (SrA) má přibližně o 200 °C vyšší teplotu tání, než fáze CA, a tím ji předurčuje lepší žárovzdorné vlastnosti.[48][49][50]

Hydratace strontnatého cementu je částečně odlišná. Vždy se tvoří distroncium aluminát n – hydrát (Sr_2AH_n) a jeho tvorba je pravděpodobně nezávislá na čase a teplotě. Hydratace je rychlejší díky vyšší rozpustnosti SrA fáze.[51]

Barnatý cement dosahuje ještě vyšší žárovzdornosti a rychlosti hydratace než strontnatý cement. Hydratace bariium aluminátové (BA) fáze je velmi tepelně zabarvena 921 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ po 24 h tuhnutí. Projev hydratace se označuje jako bleskové tuhnutí. Jelikož jsou všechny rozpustné sloučeniny baria toxické, je jeho použití nepraktické.[52][51]

1.6.2 Hydratovatelné oxidy

Hydratovatelné oxidy jsou významné z hlediska jejich velmi nízkého obsahu CaO, který se pohybuje v desetinách procent. Hydratace probíhá ihned po kontaktu vody s povrchem částic a má za následek rychlé tuhnutí systému.[53]

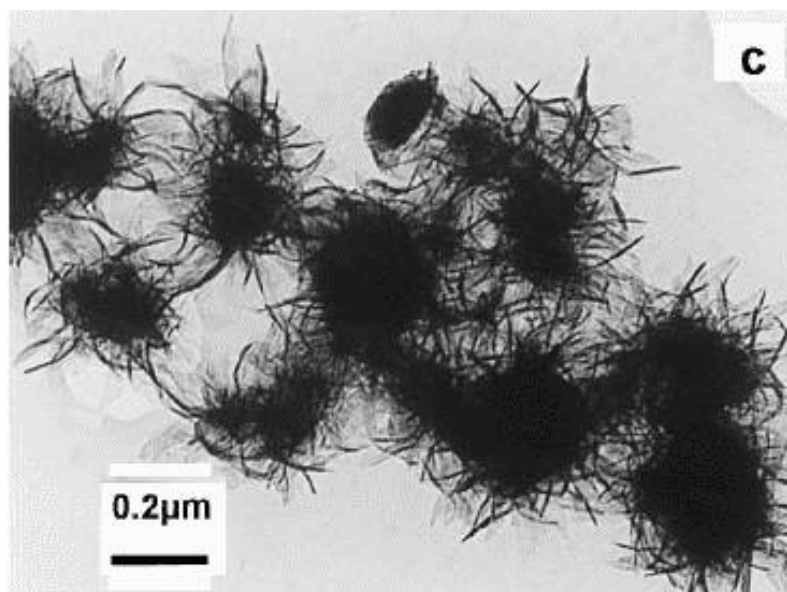
Hydratovatelný Al_2O_3

Hydratovatelný Al_2O_3 je kalcinovaný $\text{Al}(\text{OH})_3$ s vysokou povrchovou energií a vykazuje značnou reaktivitu. Při styku s vodou okamžitě rehydratuje, přechází částečně v soly a gely. Následně krystalizuje za vzniku fází hydroxidu hlinitého. Hydratační reakce je exotermicky zabarvená. Během rehydratace dochází k morfologické transformaci, která obecně závisí na teplotě, času a pH prostředí.[54]

Reaktivní Al_2O_3 je obecně připravován bleskovou kalcinací gibbsitu $\text{Al}(\text{OH})_3$. Při styku s vodou, a nebo vodní parou dochází k opětovné hydrataci. Během hydratace 1.19 se tvoří silná vrstva gelu, ze které následně krystalizuje z větší části bayerit γ – $\text{Al}(\text{OH})_3$ a boehmit α – $\text{AlO}(\text{OH})$. Zbývající gelová fáze bývá složena z boehmitového gelu nebo pseudo-boehmitu. Množství a složení hydrátů závisí na teplotě během hydratace a pH prostředí. Za mechanickou pevnost jsou zodpovědné o sebe zaklíněné krystaly boehmitu, jak je uvedeno na obrázku (Obr1.9).[55]



Proces hydratace a vývoje tepla může být rozdělen do 4 period, podobě jako u cementových pojiv. V první fáze hydratace (preindukční perioda) je velmi krátká,



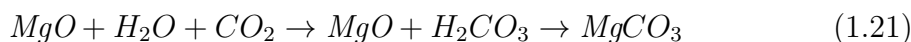
Obr. 1.9: Částice aluminy s jehlicovitými hydratačními produkty[55]

dochází zde ke kontaktu vody se zrny aluminy a systém intenzivně hydratuje. Výsledkem této fáze je vznik tenké vrstvy amorfních hydrátů na povrchu částic. Perioda trvá v desítkách minut. Druhá perioda (indukční) je charakteristická snižováním vývoje tepla, které je způsobeno vytvořením vrstvy gelu kolem zrn aluminy. Vrstva gelu je tak silná, že silně omezuje difuzi molekul vody k zrn. Počátek periody zvyšující rychlosti hydratace, je silně závislý na teplotě kalcinace. Začíná přibližně po 7 h hydratace a je způsobena poškozením vrstvy gelu osmotickým tlakem, který je výsledkem synerese a změny morfologie. Dochází k růstu jehlicovitých hydrátů směrem od původní částice. Během čtvrté periody ustává vývoj hydratačního tepla a jehlicovité útvary se transformují na větší aglomeráty bayeritu. Po 24 h hydratace při teplotě 25 - 50 °C je jediným krystalickým hydratačním produktem bayerit.[56] Při vyšších teplotách hydratace a v pozdějších fázích může vznikat také nordstrandit a gibbsit.[54] Zvyšováním pevností žárobetonů před sušením pojených hydratovatelnou aluminou se zabýval Nouri-Khezrabad.[57]

Hydratovatelný MgO

Hydratovatelný MgO je materiál velmi podobný hydratovatelnému Al_2O_3 . Jeho vysoká povrchová energie je dána velmi malými částicemi a způsobuje vysokou reaktivitu jak s vodou, tak se vzdušnou vlhkostí. Po smíšení s vodou dochází na částicích ke tvorbě tenké vrstvy brucitu $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Vznik brucitu je doprovázen objemovou expanzí, která má za následek v počátečních fázích hydratace snížení porozity a zvýšení elastického modulu v materiálech které obsahuje. Brucit vzniká i na hranicích

krystalických zrn, kde zvětšení objemu způsobí roztržení původní částice na fragmenty. Tento děj výrazně zvyšuje rychlost hydratace a zkracuje indukční periodu.[58] Hydrataci provází dvě chemické reakce 1.20 a 1.21.



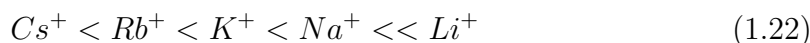
Ghanbari nechával hydratovat směsi hydratovatelného oxidu hořečnatého s oxidem hlinitým v poměru 65:35. Docházelo k vyššímu vývoji hydratačního tepla na dvojnásobek, než u poměrného příspěvku čistých fází. Tento efekt je způsoben vznikem fáze hydrotalcitu. Vznik hydrotalcitu zvyšuje mechanickou pevnost žárobetonů po sušení. Hydrotalcit při dehydrataci vytváří mikroporézní síť, která v hutném pojivovém systému umožňuje snazší prostup plynům.[59]

K. Ghanbari Ahari se zabýval hydratací oxidů ve vazebných systémech žárobetonů při 20 a 30 °C. Analýzu prováděl na izotermálním kalorimetru. Z analýzy vyplývá, že ve směsi hydratovatelného Al_2O_3 s křemičitým úletem probíhá pouze hydratace Al_2O_3 za vzniku slabě krystalického boehmitu a krystalického bayeritu. Zvýšení teploty hydrataci urychlilo bez vzniku nových fází. Podobný efekt se projevil ve směsi hydratovatelný oxid hořečnatý – mikrosilika s tím, že z krystalických fází vznikal brucit.[60]

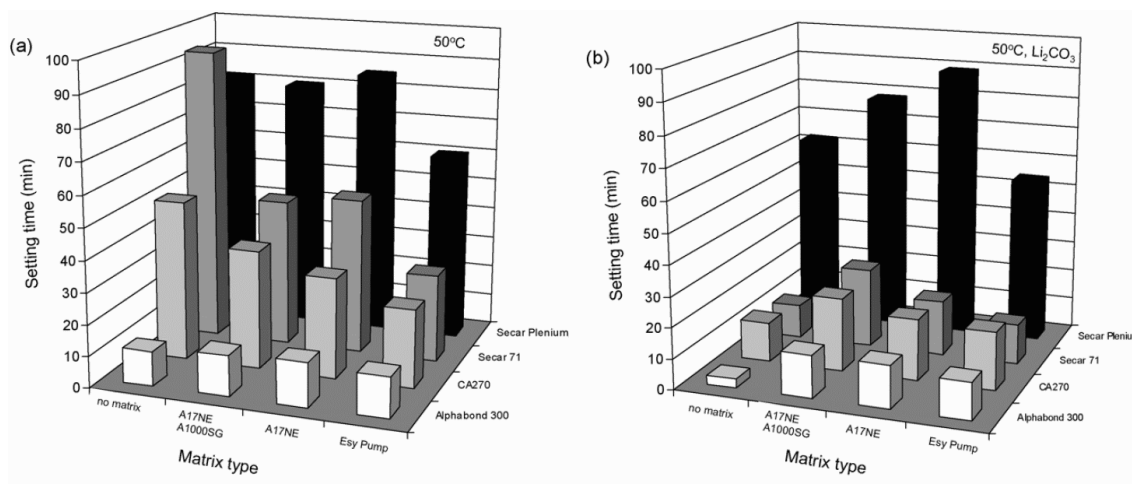
1.6.3 Urychlovače a retardéry hydratace pojiv

Řízení rychlosti hydratace je důležité pro nastavení potřebné indukční periody pojiva, která zajistí potřebný čas na zpracování směsi a její odlití do formy.

Rychlost tuhnutí CAC lze snadno regulovat již nízkým přídatkem různých přísad. Velmi efektivním retardérem hydratace je kyselina citronová, zatímco soli alkalických kovů hydrataci výrazně urychlují. Vliv kovů alkalických zemin již není tak výrazný, ale již jejich přirozený obsah v záměsové vodě se může projevit změnou rychlosti tuhnutí. Velmi účinným urychlovačem tuhnutí hlinitanového cementu jsou lithné ionty. Efektivita urychlení tuhnutí hlinitanového cementu jde v alkalických kovech v tomto pořadí 1.22.



Při použití CAC o obsahu 40 % Al_2O_3 , 0,05 % přídatku LiCl a (w/c) součinitele 0,24 začíná cement tuhnout již během míchání. Vliv aniontu soli na rychlost tuhnutí byl proti vlivu kationtu zanedbatelný. Pokles pevností v tahu za ohybu a v tlaku čisté cementové pasty byl za použití 0,05 % LiCl do 20 % po 1 i 28 dnech zrání.[61] Při použití lithných iontů dochází i v minimálních koncentracích k vymizení indukční



Obr. 1.10: Vliv matrix a Li_2CO_3 na hydrataci hydraulických pojiv[65]

periody CAC.[62] Puertas zjistil, že při použití 0,1 M roztoku KOH dojde ke zkrácení indukční periody CAC ze 7 h na 4 h.[63]

V bezcementových žárobetonech má citronan sodný funkci dispergačního činidla, které zároveň má retardační účinek hydratace.[64]

Oliveira a Pandolfelli studovali vliv matrix a aditiv na hydratovatelná pojiva používaná v žárobetonech. Matrix zkracuje indukční periodu pojivům díky vnášení nukleačních zárodků a přítomným iontům Na^+ .



Reakce 1.23 zvyšuje v prostředí tuhneícího CAC v roztoku relativní koncentraci iontů $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$ a tím preferuje tvorbu méně rozpustných hydrátů, zejména C_2AH_8 . Tento efekt (Obr.1.10) je ještě výraznější u Li^+ iontů, po reakci s vytváří $\text{LiAl}(\text{OH})_4$, který má téměř stejnou krystalickou mřížku jako C_2AH_8 a tím mu tvoří nukleační centra.[65]

Aditiva jako je kyselina citronová jsou dobrými dispergačními činidly, ale vykazují značný retardační efekt, kdy skupina R-COO^- má velkou afinitu k Ca^{2+} iontu a tím snižuje relativní koncentraci $[\text{Ca}^{2+}]:[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$ v roztoku. Na hydratovatelný Al_2O_3 je tento efekt podobný, díky chemisorpci na povrch jeho částic a vytvoření bariéry pro vodu smáčející jejich povrch. U cementů s rostoucím obsahem Al_2O_3 klesá efektivita účinku jak akceleratorů, tak retardérů.[65]

1.6.4 Nevazebná složka matrix

Nevazebná složka matrix jsou suroviny bez vlastních hydraulických vlastností. Nicméně se může účastnit hydratace v prostředí tuhneících hydraulických pojiv.

Křemičitý úlet

Křemičitý úlet obsahuje převážně kulovité částice amorfního oxidu křemičitého menšího než $1 \mu\text{m}$. Je zachycován na filtrech jako vedlejší produkt tavicího procesu při výrobě křemíkových kovů a slitin ferosilicia. Obsahuje 80–98 % amorfního SiO_2 a vyznačuje se mimořádně velkým měrným povrchem 15 000 až 30 000 $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, měrnou hmotností $2120 \text{ kg} \cdot \text{m}^3$ a ztrátou žíháním do 4 %.[66]

Povrch mikrosiliky je ve vodném prostředí záporně nabitý, přibližně -20 až -30 mV . Neutrálně nabitý povrch se pohybuje v oblasti $\text{pH} = 2-3$. Hlinitanový cement má povrch nabitý slabě kladně. I malé množství Ca^{2+} iontů způsobuje koagulaci mikrosiliky. Jelikož CAC je zdrojem vápenatých iontů, je třeba zabránit jejich adsorpci na povrchu. To lze provést nastavením prostředí na $\text{pH} \geq 5$, ale zase dochází ke zpomalení hydratace.[67]

Jako deflokulanty se mohou použít fosfáty (hexamatafosfát) nebo polyakryláty (Darvan). Při použití fosfátů dochází po vibrování ŽB ke vzniku černého povrchu, který je způsoben uhlíkovými nečistotami z výroby mikrosiliky. Tento efekt není pozorovaný u jiných deflokulantů.[67]

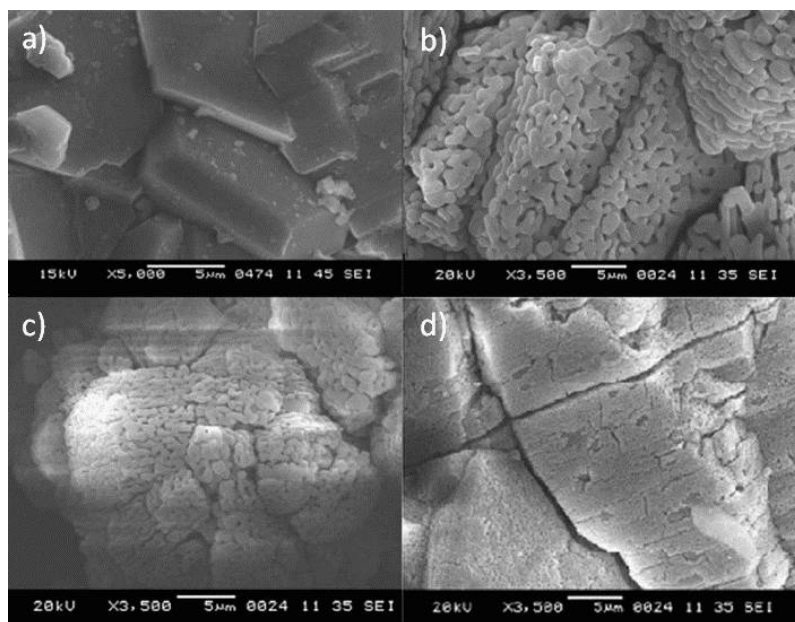
Mikrosilika v ŽB není založena pouze na principu reaktivní látky, ale určitá frakce reaguje s hlinitanovým cementem a vodou za vzniku hydratačního produktu C–A–S–H. Tyto fáze mají zeolitickou strukturu, jejich vzniklé množství závisí na čistotě mikrosiliky. Při výpalu se C–A–S–H fáze rozkládá na fáze CAS_2 a krystalit nebo křemen.[67]

Reaktivní Al_2O_3

Reaktivní Al_2O_3 je žárovzdorný materiál, pomocí kterého lze připravovat LCC, ULCC a NCC a to i ve stavu SFC.

Reaktivní Al_2O_3 se připravuje z gibbsitu, který je získáván Bayerových způsobem z bauxitu. Gibbsit během zahřívání postupně ztrácí vodu až do termodynamicky stabilní formy $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$, která se formuje při teplotě od $973 \text{ }^\circ\text{C}$ do $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Pokud jsou během kalcinace přidávány mineralizátory (fluoridy, boridy, atd.) sníží se teplota transformace a vznikají částice o velikostech nad $10 \mu\text{m}$. Obsah Na^+ z výroby gibbsitu je odstraňován loužením kyselinou boritou za vzniku rozpustných sodných solí. Konečnou procedurou je suché mletí v keramických kulových mlýnech s keramickými mlecími tělesy po dobu více než 24 h. Reaktivní je ve smyslu slinování materiálu při teplotě o $100-200 \text{ }^\circ\text{C}$ nižší a schopnosti při slinovacích teplotách reagovat s ostatními složkami systému. Příkladem je tvorba mullitu při reakci s jílovými minerály nebo mikrosilikou.[68]

Gürel a Altun sledovali vliv rychlosti kalcinace na výslednou distribuci částic připravené aluminu a její specifický povrch. Měnili teplotní rampu od $2,5-15 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$



Obr. 1.11: a) gibbsit b) kalcinace $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ c) $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ d) $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ [68]

do $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a zjistili, že se měrný povrch reaktivní aluminy zvyšuje s rychlostí nárůstu teploty při výpalu (Obr.1.11), ale zároveň se snižuje při zvyšování délky izotermní výdrže na maximální teplotě.[68]

Metakaolin

Metakaolin se získává kalcinací kaolinitu či kaolinitických jílu při teplotách od 600 do $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Při této teplotě dochází ke vzniku metastabilní přechodné fáze, která narozdíl od minerálu kaolinitu téměř neobsahuje krystalickou strukturu, ale vykazuje spíše amorfní charakter.[1]

1.7 Ostřiva

1.7.1 Lehčená ostřiva

Lehčené ostřiva jsou látky, které mají za cíl snížit objemovou hmotnost připravovaného materiálu nahrazením původního hutného ostřiva.

Expandovaný perlit

Expandovaný perlit je amorfní křemičitan hlinitý sopečného původu. Od ostatních sopečných skel se zpravidla liší pouze obsahem $2\text{--}6\%$ chemicky vázané vody. Tepelným zpracováním kolem $870\text{ }^{\circ}\text{C}$ vzniká produkt s vysokou porozitou, který se

nazývá expandovaný perlit. Objemová hmotnost takto připraveného materiálu bývá od 30 do 240 kg·m⁻³. [69]

V Japonsku byl připraven nový lehčený materiál na bázi perlitu a nazývá se ASN (Asano Super Light). Tento materiál se vyznačuje nízkou absorpcí a vysokou pevností. Je vyroben smísením perlitu s karbidem křemíku a bentonitu. Obsah skelné fáze je závislý na průběhu ohřevu a pohybuje se okolo 80 %. Složení materiálu je 95,5 % perlitu, 4,3 % SiC a 0,2 % bentonitu.[70]

Expandovaný vermikulit

Vermikulit je minerál o chemickém složení (Mg,Fe,Al)₃(Al,Si)₄O₁₀(OH)₂ · 4H₂O, který má lamelární strukturu podobnou slídě, ale narozdíl od slídy při zahřívání dochází k jeho expanzi. Přírodní materiál má zelenohnědou barvu. Materiál se drtí a třídí pomocí větrných separátorů. Jednotlivé frakce jsou pak rychle zahřívány na teplotu až 1250 °C. Vermikulit dosahuje objemové hmotnosti 60–190 kg·m⁻³. Teplota tání je 1240–1430 °C.[70]

Pemza

Pemzy jsou vyvřelé pórovité horniny šedé, nažloutlé až bílé barvy. Jsou buď úplně, nebo alespoň částečně sklovité. Jejich hustota se pohybuje okolo 2370 kg·m⁻³. Póry v tomto materiálu snižují objemovou hustotu na hodnotu nižší než je hustota vody. Vyskytuje se v asociaci s ostatními vulkanickými skly.[71] Benk se zabýval přípravou izolačních žárovzdorných materiálů založených na pemze pojené melasou a boraxem, které vytvrzoval dusičnanem amonným nebo kyselinou fosforečnou.[72]

Keramzit

Keramzit je uměle připravené plnivo, které se vyrábí z jílu. Po granulaci předem upravené suroviny se granule pálí na teplotu přibližně 1100 °C. Při tomto procesu dochází k uvolňování plynů, které zvětší objem granule až 3krát.[70]

Křemelina

Hlavní součástí diatomitů jsou mikroskopické opálové schránky rozsivek (diatom), které se v sypké podobě označují jako křemelina a v pevné formě jako diatomitové břidlice.

Křemelina se používá k filtračním účelům (nejčistší druhy), k výrobě plniv (pryž, papír, kosmetika), k účelům brusným, při výrobě nosičů katalyzátorů a ve stavebnictví pro výrobu tepelně i zvukově izolačních hmot. Křemelina je složena z SiO₂. [73]

Mikrosféry

Plnivo ve formě dutých kuliček je produkováno rychlým zahříváním půdy Shirasu (vulkanický křemičitan) těžené v Japonsku. Příprava spočívá v intenzivním zahřívání této horniny ve fluidním loži, dochází k vypařování vlhkosti obsažené ve skelné fázi. Další lehčené ostřiva jsou získávány napěňováním hlinitano-křemičitých materiálů pomocí SiC jako napěňovacího činidla. Metoda spočívá v rozmělnění surovin a následného přidavku napěňovacího činidla. Při zahřívání na teplotu 1227 °C dochází k tvorbě skelné fáze, ve které reaguje SiC a SiO₂ v oxidační atmosféře za uvolnění CO a CO₂, které následně skelnou fázi napění.[74]

Cenosféry jsou duté aluminátosilikátové částice kulovitěho tvaru. Vznikají spalováním uhlí a jsou získávány z úletového popíku. Dosahují průměru, který se pohybuje od 5 do 350 μm. Tloušťka stěny částic se pohybuje od 0,2 do 3 μm. Charakter těchto částic jim dává objemovou hmotnost přibližně 3krát nižší než je objemová hmotnost vody. Jelikož se jedná o částice s uzavřenými póry, dosahují velmi dobrých tepelně a zvukově izolačních vlastností. Částice obsahují aluminosilikát s nízkým obsahem tavících oxidů.[75]

Sugama se zabýval přípravou lehčených kalcium-fosfátových cementů pomocí mikrosfér.[76]

Kuličkový korund

Kuličkový korund jsou duté kuličky ze slinutého korundu, v žárovzdorném průmyslu se používá jako lehčené ostřivo v nejrůznějších systémech.[77] Typický obsah kuličkového korundu v žáromateriálech je 50–90 % s obsahem matrix 9–50 %.[78]

1.8 Izolační žárobetony

Izolační materiály byly vyvinuty ve třicátých letech 19. století. Byly založené na dvou metodách. První bylo smísení suroviny s dřevěnými pilinami, které během výpalu vyhoří a vzniklá porozita je nositelem izolačních vlastností. Druhým typem byly materiály obsahující lehčená ostřiva. Tento typ výroby izolačních materiálů byl převládající až do doby vývoje izolačních žárobetonů a vláknitých kompozitů.[23][11]

Pokud jsou izolační tvarové materiály připravované technikou vyhořívání přírodních organických látek, které do materiálu vnášejí tavící oxidy a snižují kvalitu výrobku. Používají se v případech, kdy nelze použít lehčené žárobetony nebo vláknité kompozity.[23][11]

Izolační ŽB jsou charakteristické svojí nízkou tepelnou vodivostí a nízkým ztrátovým teplem. Obě tyto vlastnosti jsou výsledkem vysoké porozity těchto materiálů. Vysoká porozita způsobuje určité nevýhody:

- nízkou mechanickou pevnost odolnost proti abrazi,
- citlivost na korozi způsobenou snazším pronikáním plynů, par a tavenin do materiálu.

Izolační materiály svojí nízkou tepelnou vodivostí snižují energetickou náročnost vysokoteplotních průmyslových zařízení.[11]

1.8.1 Konvenční lehčení

Konvenční lehčení je proces, při kterém dochází ke snížení objemové hmotnosti keramického materiálu přidávkem lehčených ostřiv. Tyto látky mohou mít přímý, anebo nepřímý (sekundární) účinek na materiál. Přímá lehčiva jsou žárovzdorné látky s velmi nízkou objemovou hmotností a jsou přidávána do pojiva, kde plní funkci ostřiva. Lehčiva s nepřímým účinkem jsou látky převážně organického charakteru, které při výpalu vyhoří. Vzniklá porozita snižuje objemovou hmotnost materiálu.[11][23]

Přídavek lehčených ostřiv

Přídavek lehčených ostřiv je nejjednodušší metodou snižování objemové hmotnosti materiálu. Lehčená ostřiva jsou látky o nízké objemové hmotnosti, které přidávkem snižují hmotnost výsledného materiálu jako celku. Po výpalu zůstávají v materiálu v nezměněné podobě. Tyto látky mohou být přírodního charakteru (křemelina, pemza), odpadního (škvára), upraveného (expandovaný perlit nebo vermikulit), syntetického (keramzit, mikrosféry). Jejich hlavní výhodou použití je jednoduchost aplikace při přípravě lehčených ŽB. Dlouhé mísení směsí s vysokou intenzitou (převážně u lehčiv z perlitu a vermikulitu) rozbíjí lehké částice, materiál se zhutňuje a zhoršují se tepelně izolační vlastnosti.[79]

1.8.2 Replikační techniky

Replikační⁹ techniky jsou založeny na přidávku organického materiálu, který při výpalu vyhoří a v keramickém materiálu vytváří kopii svého původního tvaru.

Replikace polymerní pěny

Jedná se o první techniku, která byla použita pro produkci keramických materiálů s řízenou makroporozitou. Navzdory patentu z roku 1963, se stále jedná o nejpoužívanější metodu přípravy pěny v průmyslu.

⁹Slovo replikace lze přeložit jako kopírování

Princip této metody spočívá v namáčení polymerní pěny v keramické suspenzi. Po odstranění přebytečné keramické suspenze stlačením pěny se provádí sušení. Vhodně zvoleným teplotním programem probíhá vyhoření polymerní pěny a výpal keramické suspenze v jednom kroku. Keramická suspenze musí být připravena z velmi jemných surovin. Použití tohoto materiálu je zejména pro filtry kovů popřípadě nosiče katalyzátorů.[23]

Vyhořívání organických částic

Technika vyhořívání organických částic je podobná jako v předchozím případě, jen místo polymerní pěny je použito částicové plnivo, které během výpalu vyhoří a sníží objemovou hmotnost materiálu. Póry zaujímají tvar použitého plniva. Jedná se převážně přírodní organické látky.[80] Tato plniva mohou být škrob[81], dřevěné piliny, různá semena, pryskyřice, uhlí, grafit [82][83], aj., aby jejich funkce byla správná, musí být homogenně rozptýlena v materiálu.[84] Velkou výhodou použití těchto plniv je snadné řízení velikosti a morfologie vzniklých pórů. Nevýhoda této metody spočívá ve vývoji toxických látek během vyhořívání organické fáze. Při příliš rychlém vyhořívání mohou unikající plyny porušovat povrchovou strukturu.[86][87]

Organické látky jsou pyrolyzovány v teplotním rozsahu 200–600 °C zpomalením nebo pozastavením teplotního růstu dokud není pyrolýza dokončena.[88][89] Bylo zjištěno, že rychlost pyrolýzy organických materiálů je limitována rychlostí vyhořívání 0,23 % za minutu, které odpovídá maximální rychlosti ohřevu 1 °C za minutu, jinak dochází vlivem odcházejících plynů k destrukci stěn pórů. Vznik trhlin v porézní struktuře může také vyvolat rozdílná tepelná roztažnost keramických surovin a organické matrice.[80]

Nevýhody této metody mohou být částečně vyřešeny použitím kapalných činidel (emulze oleje ve vodě) nebo tuhé snadno sublimovatelné látky (naftalen). I přes použití těchto látek je čas potřebný k odchodu vytvořených plynů neustále značný, ale nedochází k vývoji toxických plynů a materiál má při tomto ději menší náchylnost k porušení porézní struktury.[90]

Materiál na bázi anorthitu byl připraven Suctem, jako vyhořívací látku použil papírový odpad a dřevní piliny. Po výpalu materiálu bylo dosaženo tepelné vodivosti od $0,25 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ při $1,12 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ do $0,13 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ při $0,64 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a žárovzdornosti do 1100 °C . Každá ze tří surovin byla u nejvíce lehčeného materiálu zastoupena přibližně z jedné třetiny. Sušení probíhalo přibližně dle množství vody od 24 do 72 h. Výpal probíhal režimem $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ do teploty 600 °C a následně $2,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. [91]

Keramické pěny připravené vyhořívací technikou s použitím škrobů jako vyhořívacího činidla se zabývali.[28][85][92]

Lehčení může také být provedeno přidavkem toluen diisokxanát (TDI) jako napěňovacího činidla. Do žárovzdorné surovinové směsi je přidán glyceryl adipát, který následně reaguje s TDI za vzniku pěnové polymerní struktury. Objem při reakci se zvětší až 10krát a vzniklá pěna dosahuje dostatečných mechanických vlastností pro následnou manipulaci s materiálem. Takto připravený materiál může po sušení a výpalu obsahovat porozitu až 80 % a objemovou hustotu $500 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-3}$. [93]

Podobnou přípravou lehčených materiálů je využití anorganického hydrátu. Použitím hydroxidu hlinitého, který se během výpalu rozkládá a vytváří porozitu, se zabýval Souza. [94][95][96]

1.8.3 Lehčení žárobetonů napěňováním

Napěňování keramických suspenzí je založené na dispergaci plynu ve formě bublin v keramické suspenzi. Jsou dva základní postupy pění keramických suspenzí. Lehčení povrchově aktivní látkou nebo chemicky uvolněným plynem. [11]

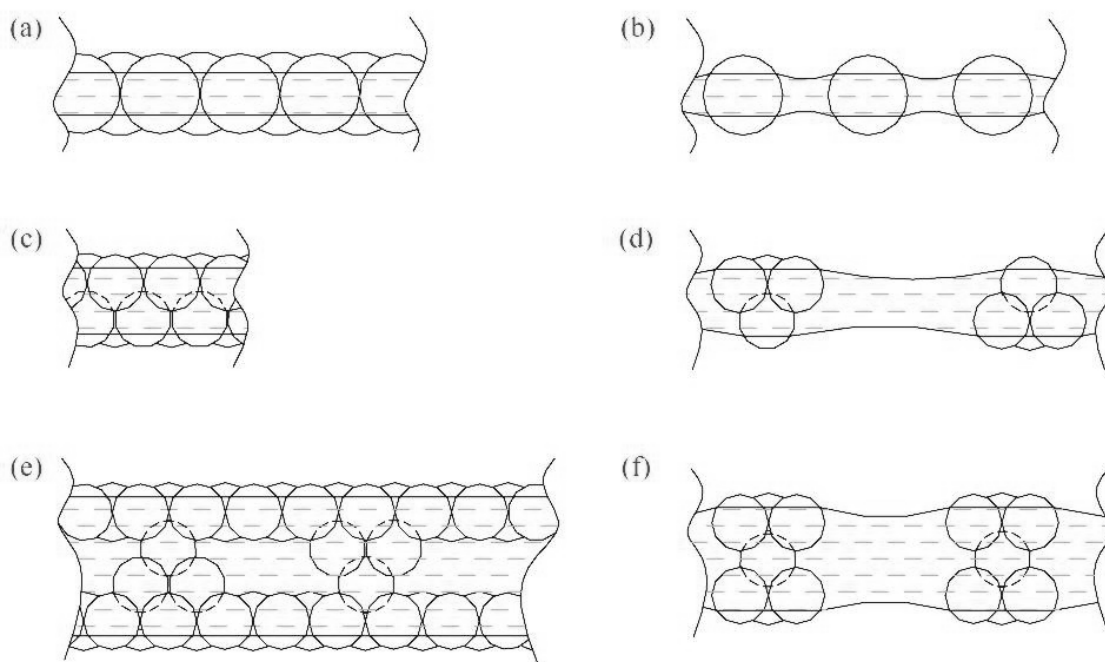
Pěnu nelze vytvořit bez pomoci speciálního činidla (tenzidu). Čistá voda nevytváří pěnu, protože vodný film mezi bublinami je nestabilní. Tenzid tento film stabilizuje a umožňuje vytvoření pěny. Tenzid je látka, která obsahuje hydrofilní a hydrofobní část, která se na povrchu vodného filmu uspořádá tak, aby hydrofilní část směřovala do vodného filmu a hydrofobní do vzduchu. [97][98] Zvětšování bublin suché pěny (tenká stěna bubliny) je závislé na propustnosti filmu bubliny a je závislé na typu povrchově aktivní látky. Propustnost filmu je pro různé plyny různá. Pokud pěna obsahuje bubiny pod $200 \mu\text{m}$ je kapilární tlak v pěně velký a tloušťka filmu je téměř nezávislá na velikosti bublin. Stabilita pěny roste s tloušťkou vodného filmu a klesající propustností plynu. [99]

Lehčení povrchově aktivní látkou

Metoda napěňování povrchově aktivní látkou je založena na přímém napěňování vody nebo keramické suspenze. Mohou se použít dva způsoby: v prvním případě se nejprve připraví vodná pěna a ta se následně zamíchá do připravené suspenze nebo se pěnотvorné činidlo přidá do suspenze a intenzívním mícháním se tato suspenze napění. Napěněná suspenze se pak odlévá do forem. Porozita je přímo úměrná množství vzduchu, které se podaří do suspenze vmíchat. [100]

1.8.4 Pěny s obsahem částic

Pěnou lehčené žárobetony jsou systémy vodné pěny, která ve svém vodném filmu obsahuje nejružnější částice. Schema struktury pěny s částicemi vypadá tak, že se částice zakotví na rozhraní kapalina-vzduch. Část částice směřuje dle smáčecího úhlu



Obr. 1.12: Možné struktury částicově stabilizovaných pěn

(v příloze Obr.4.1) z rozhraní do plynného prostředí a část do prostředí kapalného. Možné struktury jsou vidět na obrázku (Obr.1.12). Pokud jsou v pěně obsaženy volné aglomeráty (Obr.1.12 část d) a f)) nedochází ke stabilizaci pěny.[101]

Pro popis chování těchto systémů je vhodné definovat proměnné, které tento systém ovlivňují. Hlavní proměnné ovlivňující stabilitu bublin můžeme rozdělit do dvou hlavních skupin. První je maximální kapilární tlak, který bublina vydrží $P_{c_{max}}$ a celkový vnitřní efektivní tlak bubliny ΔP_{eff} . Druhou je vztah mezi adsorpční volnou energií ΔG_{ads} částic na rozhraní bubliny a jejich tepelnou energií $k_B T$. Nezanedbatelná je viskozita napěňované suspenze, zejména v případě lehčení mícháním.[101]

Stabilní pěna vzniká v případě, že je zabráněno aglomeraci částic tím, že síly které udržují částice na rozhraní kapalina-plyn jsou vyšší než ty, které je z povrchu separují. Nejefektivnější stabilizace pěn je pomocí nanočástic.[102]

Vztah mezi $P_{c_{max}}$, ΔP_{eff} a stabilitou bubliny

Částice obsažené ve vrstvě bubliny mohou mít mono, bi i více vrstevnou strukturu, která do systému spolu se smáčecím úhlem těchto částic vnáší další proměnné ovlivňující pevnost filmu bubliny, která může být daná maximálním kapilárním tlakem před prasknutím bubliny. Jedna z možností jak může být definován je uvedena v rovnici 1.24.

$$P_{c_{max}} = \frac{4f\gamma}{R_P}(\cos\Theta + Z) \quad (1.24)$$

Kde, f je povrch bubliny pokrytý částicemi, Θ je smáčecí úhel částic, R_P je poloměr částic, γ je povrchové napětí na rozhraní kapalina – plyn a Z je parametr související s rozdělením částic uvnitř filmu. Při pohledu na tuto rovnici je patrné, že $P_{c_{max}}$ není funkcí velikosti bubliny. Částice stabilizují pěnovou strukturu pouze při kontaktním úhlu v intervalu mezi 20 a 90 °, přičemž neoptimálnější je oblast kolem 90 ° úhlu. Při tomto kontaktním úhlu dochází k největšímu poklesu energie při zakotvení částice na povrchu filmu. Reálná maximální hodnota úhlu bude o něco nižší, protože nad úhlem 90 ° stabilita strmě klesá.[100]

Aby bylo možné zjistit, zda je bublina stabilní nebo ne, je třeba srovnat pevnost filmu s napětím, kterému je systém vystaven. Tyto napětí mohou být vyjádřeny jako efektivní tlak ΔP_{eff} , který může být vyjádřen pomocí rovnice 1.25.

$$\Delta P_{eff} = (P_{atm} + \frac{2\gamma}{R_B} + \rho g H)[1 - f(\cos^2\Theta)] \quad (1.25)$$

Kde, P_{atm} je atmosférický tlak, ρ je hustota systému, g je gravitační zrychlení, H je výška sloupce pěny a R_B je poloměr bubliny. Narozdíl od $P_{c_{max}}$ ΔP_{eff} není funkcí velikosti částic. Představuje tlak uvnitř bubliny, který může způsobit prasknutí filmu bubliny a postupně vést ke kolapsu pěny.[100]

Aby byla pěna s částicemi stabilní musí $P_{c_{max}}$ dosahovat vyšší hodnoty než ΔP_{eff} . Stupeň pokrytí bubliny f výrazně ovlivňuje hodnotu $P_{c_{max}}$. V případě vytvoření pěny, která má nízkou hodnotu f dochází ke zvětšení velikosti bublin, tím se zmenší povrch vodného filmu a hodnota f se zvýší, a systém se stabilizuje. Funkce C ($C = R_P/R_B$) popisuje vztah mezi velikostí bublin a částic. Vynesená závislost $P_{c_{max}} - \Delta P_{eff}$ na R_B při různém C popisuje stabilitu pěny na základě poměru velikosti bublin a částic.[100]

Adsorpce částic ΔG_{ads} normalizovaná jejich tepelnou energií

Kriterium stability pěny není jediný faktor definující celkovou stabilitu pěny obsahující částice. Důležitou roli hraje adsorpce částic na rozhraní kapalina – plyn. Připojí-li se částice na toto rozhraní dojde ke snížení celkové Gibbsovy energie systému a proces je termodynamicky výhodnější. Pokles energie vlivem adsorpce lze popsat vztahem 1.26.

$$\Delta G_{ads} = \pi R_P^2 \gamma (1 - \cos\Theta)^2 \quad (1.26)$$

Nicméně samotná hodnota ΔG_{ads} neříká, zda je rozhraní stabilní. Je nutné ΔG_{ads} porovnat s tepelnou energií částic. V případě blízké hodnoty tepelné a adsorpční energie částic se může stát, že budou mít dostatečnou energii na uvolnění z filmu bubliny.[100]

Tepelná energie koloidních částic je popsána Boltzmanovou konst. k_B a termodynamickou teplotou T . Stabilita adsorbovaných částic je pak dána vztahem 3.2.1.

$$\text{Stabilita rozhraní} = \frac{\Delta G_{ads}}{k_B T} = \frac{\text{adsorbční energie}}{\text{tepelná energie}} \quad (1.27)$$

Rovnice říká, že velice malé částice s dobrým smáčecím úhlem mají malou adsorpční stabilitu a nemohou vytvořit stabilní pěnu. Přítomnost takových to částic je nežádoucí.[100]

Index stability

Stabilitu pěn je možné definovat indexem stability 1.28, který nedává absolutní hodnotu pro stabilitu pěny s obsahem částic, ale je vhodným nástrojem pro porovnávání jednotlivých pěn mezi sebou.

$$\text{Index stability} = (P_{c_{max}} - \Delta P_{eff}) \frac{\Delta G_{ads}}{k_B T} \quad (1.28)$$

Pokud index stability nabývá záporných hodnot, je velmi pravděpodobné, že připravená pěna nebude stabilní a dojde k jejímu kolapsu.

V případě dvou simultánně probíhajících dějů (stabilita pěny a stabilita rozhraní) příspěvky jejich pravděpodobnosti násobí a pro přesnější popis systému nelze žádný člen rovnice indexu stability zanedbat.[100]

Stabilita a stárnutí pěn:

Vodné pěny jsou termodynamicky nestabilní systémy kapalina – plyn, ve kterých kontinuálně probíhá Osvaldovo stárnutí, odvodňování a praskání filmu za cílem snižování celkové energie systému. Tato destabilizace výrazně ovlivňuje velikost pórů, které se v čase srůstáním zvětšují. [103]

Odvodňování pěn je jev, na který má vliv gravitace. Kapalina stéká po stěnách bublin, ve spodních částech se zvyšuje její koncentrace. Plyn má tendenci stoupat vzhůru a koncentrovat se v horní vrstvě bublin. Ztenčená vrstva kapaliny má pak za následek náchylnost k praskání a slučování s vedlejšími bublinami. Pěnu nelze trvale stabilizovat, protože mechanismus destabilizace pěny je řízený rozdílem Laplaceova tlaku mezi bublinami o rozdílných velikostech. Rozdíl tlaku je dán rovnicí $\Delta P = \frac{2\gamma}{R}$, kde R je velikost bubliny a γ je povrchová energie. Z toho vyplývá, že dochází k difúzi plynu mezi různě velkými bublinami a k takzvanému Osvaldovu stárnutí.[103]

Stabilizace pěn:

Ke stabilizaci vodných pěn se používají některé látky obsahující dlouhé řetězce, jako jsou povrchově aktivní látky, tuky, proteiny[104][105][106][107] nebo polymery. Tyto

molekuly zpomalují stárnutí pěn vlivem jejich adsorpce na povrchu bublin a snižují povrchové napětí voda - vzduch. U pěny stabilizované pouze dochází ke kolapsu pěny během několika minut, ale při stabilizaci pomocí proteinů může kolaps přijít až za několik hodin.[108] Proteiny jsou silně adsorbovány na rozhraní voda – plyn pomocí hydrofilní a hydrofobní části aminokyselin a dávají dobrou sterickou stabilizaci pěny.[109] Polymery jako stabilizátory jsou nejvhodnější, ty které mají opačný náboj než tenzid. Pro anionické tenzidy jsou vhodné polymery jako polyvinylamin, polyvinylformamid. Popřípadě polymery neionogenní jako polyoxyethylenglykolhexadecyl-ether.[110][111]

Tato technika umožňuje dosáhnout pórovitosti 40–95 %. Póry jsou sférické a mohou být jak otevřené tak uzavřené, závisí na použitém tenzidu, keramické suspenzi a kinetice tuhnutí pojiva. [36][108]

Další možností je využití částicové stabilizace. Některé pevné částice samotné nebo spolu s povrchově aktivní látkou vytvářejí velmi stabilní vodné pěny. Jejich stabilita je vytvořena schopností částic tvořit koherentní skořápky kolem bublin.[102][112].

Tato technika umožňuje dosáhnout pórovitosti 40–95 %. Póry jsou zřídka sférické, většinou se jedná o mnohostěny. Mohou být jak otevřené tak uzavřené, závisí na použitém tenzidu, keramické suspenzi a kinetice tuhnutí pojiva. [36][108]

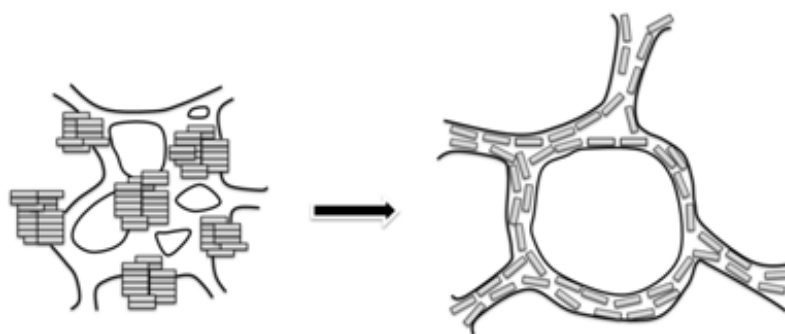
Ortega studoval vliv různých tenzidů na míru napěnění suspenze obsahující 40 % Al_2O_3 , která byla ztekucena polyakrylátem sodným.[113]

Ahmad Ha a Song připravili technikou částicově stabilizované pěny ultra lehkou keramickou pěnu na bázi zirkonem zpevněného korundu, která při porozitě 90 % dosahovala pevnosti v tlaku přes 8 MPa.[114]

Wong a kol. připravili makroporézní kompozit (korund s PVDF) použitím soutěživé adsorpce v částicově stabilizované pěně. Po výpalu na 1600 °C byla připravena makroporézní korundová keramika s žádanými vlastnostmi.[115]

Ptáček připravil enstatitovou keramickou pěnu o nízké objemové hmotnosti napěněním mastkové suspenze předem připravenou vodnou pěnou. Surová keramická pěna byla stabilizovaná hlinitanovým cementem a křemelinou, následně vysušena a slinuta.[116] Dále také připravil nanostrukturovanou keramickou pěnu na bázi kaolinitu. Systém vodné pěny po vmíchání do kaolinové suspenze snižuje svoji povrchovou energii a rozvolňuje částice kaolinu (Obr.1.13), které se formují do vodné fáze bublin pěny. Po výpalu je výsledkem pěna, která má o řád nižší mocnost stěny pórů než medián velikosti částic kaolinitu.[117]

Shimizu lehčil hlinitý žáromateriál pomocí povrchově aktivní látky. Keramická břečka obsahovala Al_2O_3 vodu s polyvinylalkoholem (PVAI), tenzid, pentan a vlákna. Suroviny byly smíchány a vzniklý gelový materiál byl zmražen po 24 h na cca -18 °C. Následné rozmražení a zvýšení teploty na 60 °C způsobilo napěnění materiálu vypařujícím se pentanem. Připravený materiál vykazuje téměř uzavřenou porozitu.[118]



Obr. 1.13: Rozvolnění částic kaolinu a jejich formace ve vodné fázi pěny

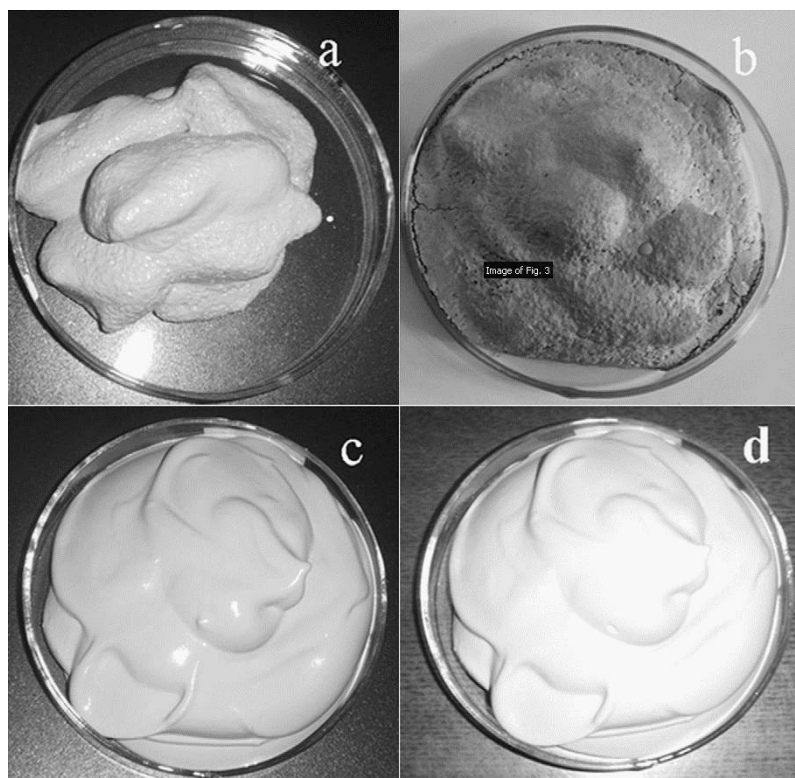
Yu se zabýval přípravou keramické pěny Si_3N_4 , kterou stabilizoval pomocí PVAL a karboxymethylcelulosity (CMC). Experiment prokázal, že CMC oproti PVAL vykazuje vyšší viskozitu systému, stárnutí pěny je výrazně pomalejší a pěna stabilnější (Obr.1.14).[119]

Mao připravil keramickou pěnu na bázi SiO_2 . Suspenze obsahovala oxid křemičitý, tenzid, kyselinu mléčnou, škrob a CMC. Vylehčování probíhalo in-situ intenzivním mícháním a fixace porézní struktury byla provedena spojením škrobu v mikrovlné troubě. Vzniklý materiál po výpalu obsahoval kulovou porozitu o velikosti pórů $80 \mu\text{m}$ a PTL 4–17 MPa dle objemu porozity.[120]

Sham stabilizoval pěnu pomocí grafenu, který se sorboval na rozhraní kapalina plyn. Při nízkých koncentracích grafenu docházelo ke snížení stability, ale od koncentrace $0,55 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ dochází k rapidnímu nárustu stability.[121]

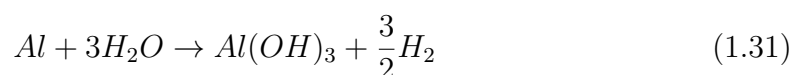
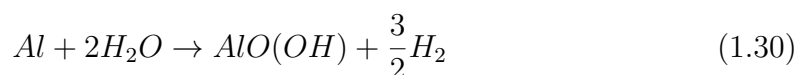
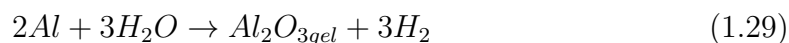
Lehčení chemicky uvolněným plynem

Lehčení chemicky uvolněným plynem se provádí cíleně přidávanými složkami do systému, které spolu reagují za vzniku plynu. Ten vytváří v suspenzi porozitu a snižuje její objemovou hmotnost.[122] Podobná technika se používá při výrobě pórobetonových tvárnic, kde se využívá reakce kovového hliníku v alkalickém prostředí.[123] Hliníkový prášek byl využíván po mnoho let v žárovzdorném průmyslu jako prevence explozivního praskání žárobetonů během sušení nebo v uhlík obsahujících žárobetonech jako prevence oxidace grafitu za vysokých teplot. Hliníkový prášek v uhlík obsahujících žáromateriálech spočívá má úlohu jako vyhořivací materiál. V oxidačním prostředí se oxiduje přednostně před uhlíkem. V případě sušení přidaný hliníkový prášek reaguje s vodou a generuje H_2 , který zvyšuje permeabilitu materiálu. Vyšší permeabilita usnadňuje vypařování vody během sušení a snižuje se náchylnost k explozivnímu praskání. Společná funkce těchto aplikací je potřebná pro řízení reakce hliníku s vodou. Kromě vývoje plynu vede reakce ke tvorbě hlinitého



Obr. 1.14: a) PVAI surová b) PVAI vysušená c) CMC surová D) CMC vysušená

gelu, boehmitu $AlOOH$ a gibbsitu $Al(OH)_3$ dle rovnic 1.291.301.31. [124]



Vzhledem k nedostatku modelových studií v oblasti žárobetonů, byly tyto výsledky aplikovány na korozní chování hliníku ve vodě. Byly identifikovány tři procesy, které vedou k postupnému vytváření boehmitu (první fáze, pomalý krok) a bayeritu (druhá fáze, rychlý krok) a následuje dlouhodobá korozní fáze (třetí fáze, pomalý krok).[124]

1.9 Sušení

Sušení je děj, při kterém se odstraňuje kapalina obsažená v materiálu. V praxi se nejčastěji setkáváme se „sušením v užším slova smyslu“, kdy je nutno odstraňovat vodu (složka A) z pevné látky (složka C) odpařováním do vzduchu (složka B). Z hlediska sdílení hmoty je nutno chápat sušení jako difúzní proces. Voda, která

je v materiálu obsažena, bude v průběhu sušení přecházet z povrchu materiálu do proudu vzduchu (vnější difúze) a po jisté době, kdy se vytvoří gradient vlhkosti v materiálu, bude docházet k difúzi vody uvnitř materiálu směrem k jeho povrchu (vnitřní difúze). Rychlost pomalejšího z dějů pak určuje celkovou rychlost sušení.

Při sušení musí být do kritického bodu sušení vlhkost materiálu stejná v celém objemu tělesa. Pokud je sušení na povrchu rychlejší, dochází k vyššímu povrchovému smrštění a tvorbě tlaku na vnitřní materiál. Reálné systémy se mohou zpravidla lišit v několika bodech: [1]

1. Vypařování z volné hladiny je nižší. Negativně zakřivený povrch v kapilárních pórech snižuje na povrchu tlak vodní páry. Značný efekt u jílových minerálů.
2. Etapa sušení, při které dochází ke smrštění není oddělena od další etapy přesně definovanou kritickou vlhkostí.
3. V první etapě nedochází pouze k difúzi. Na transportu vody se podílí i vypařování a kondenzace, pokud jsou obsaženy v materiálu póry nevyplněné kapalinou.
4. Transport vody je ovlivněn nerovnoměrným rozdělením teploty.
 - Kapalná voda je následkem povrchového napětí nasávána v kapilárách směrem s klesající teplotou
 - Viskozita vody se mění s teplotou, mezi 20 a 100 °C klesne přibližně čtyřnásobně

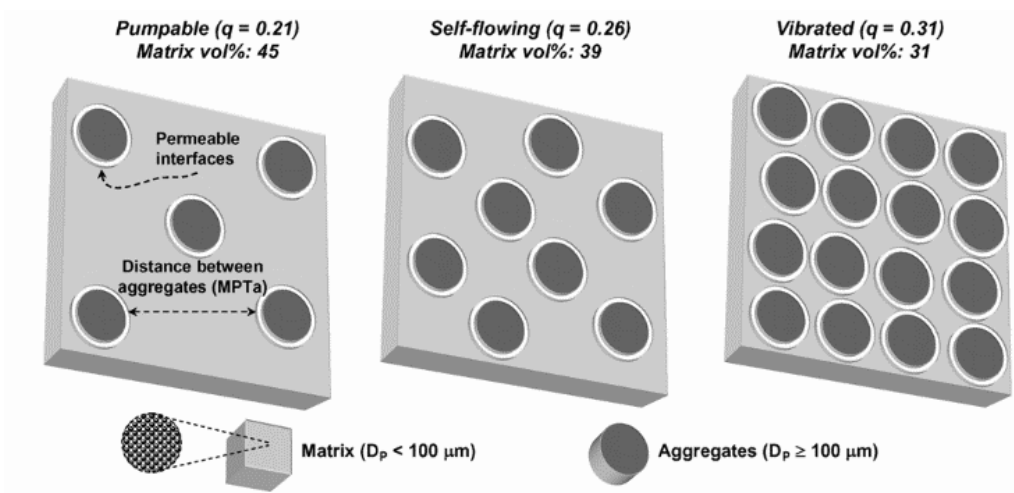
Rychlost objemového úbytku vody lze vyjádřit po zjednodušení vztahem 1.32.

$$\frac{dV}{dt} = \frac{A \cdot K \cdot \Delta c}{\eta \cdot l} \quad (1.32)$$

Kde A je konstanta, K je permeabilitní koeficient¹⁰ Δp , δc je rozdíl koncentrací vody na povrchu a uvnitř výrobku, η je viskozita vody a l je poloviční tloušťka (pokud vypařování probíhá z obou stran desky). Rychlost sušení lze ovlivnit viskozitou vody prostřednictvím teploty. Na tomto principu pracuje vlhkostní sušení, kdy se výrobky vyhřejí ve vlhké atmosféře. Následně se snižuje vlhkost sušícího média.[1]

Sušení v žárobetonech mohou komplikovat obsažené hydráty, které během dehydratace mohou způsobit explozivní odlupování. V případě hydrátů vzniklých hydratací cementu se jedná zejména o krystalické, které uvolňují vázanou vodu v úzkém teplotním intervalu. V případě hlinitanového cementu mohou nízkokoteplotní hydráty CAH_{10} a C_2AH_8 tvořit komplikace.[122]

¹⁰Definován vztahem $v = \frac{\Delta p}{\eta \cdot l}$, kde v je rychlost průtoku plynu nebo kapaliny pórovitou deskou tloušťky l při rozdílu tlaků.



Obr. 1.15: Schematické zobrazení žárobetonů[125]

1.9.1 Tok media přes materiál

Tok media přes žárobeton lze posuzovat z hlediska jemné složky (matrix $d < 100 \mu\text{m}$) a hrubé složky (ostřívo $d > 100 \mu\text{m}$). Tato vlastnost ŽB je daná zpravidla dvěma hlavními efekty, první z nich je rozhraní matrix – ostřívo a druhý je možnost průtoku media skrz pórovitost v matrixu žárobetonu.[125]

Rozhraní matrix – ostřívo

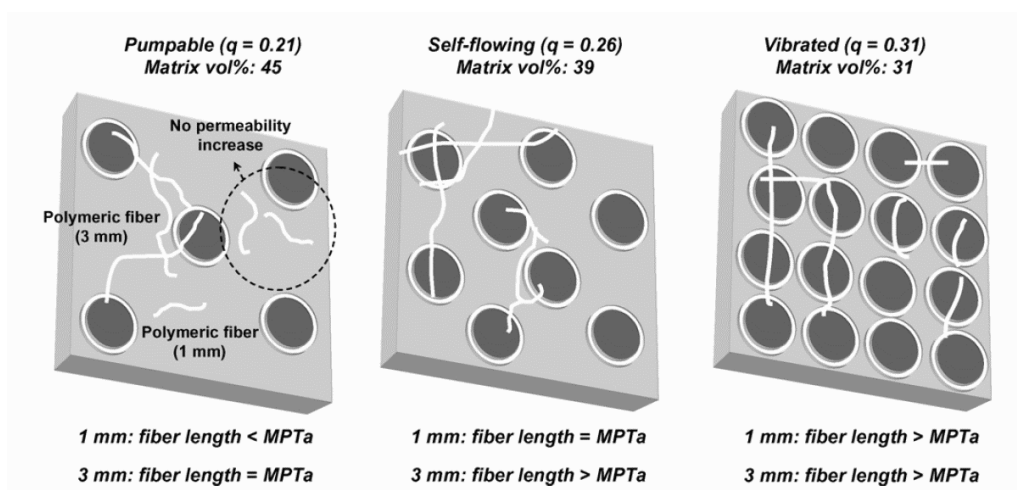
Rozhraní matrix – ostřívo je vytvářeno rozdílnou velikostí částic, tzv. stěnový efekt (Obr.1.15). Toto rozhraní je porézní a je známo pod názvem mezifázové přechodné pásmo (ITZ) a jeho tloušťka je stejná jako velikost nejmenší částice v matrixu. Parametr MPT představuje vzdálenost mezi přilehlými částicemi ostřiva.[125][126]

Pórovitost v matrix

Pórovitost v matrixu představuje cesty, které jsou velmi tenké a křivolaké. V tomto případě hraje hlavní roli mezičásticová separační vzdálenost (IPS). Vyšší hodnota IPS představuje větší mezeru mezi částicemi matrixu, a tím vede ke snazšímu průtoku skrz strukturu žárobetonu.[125][126]

1.9.2 Efekt přidavku vláken na sušení

Salomao studoval vliv polypropylenových vláken na propustnost ŽB. Polypropylenová vlákna nad $165 \text{ }^\circ\text{C}$ tají, rozkládají se a vytvářejí třídimenzionální síť porozity, která propojuje ITZ. Dva hlavní aspekty, které řídí tento proces je množství vláken a jejich geometrie. Dále zjistil, že délka vláken značně zvyšuje propustnost žárobe-



Obr. 1.16: Schéma rozložení vláken v žarobetonu[125]

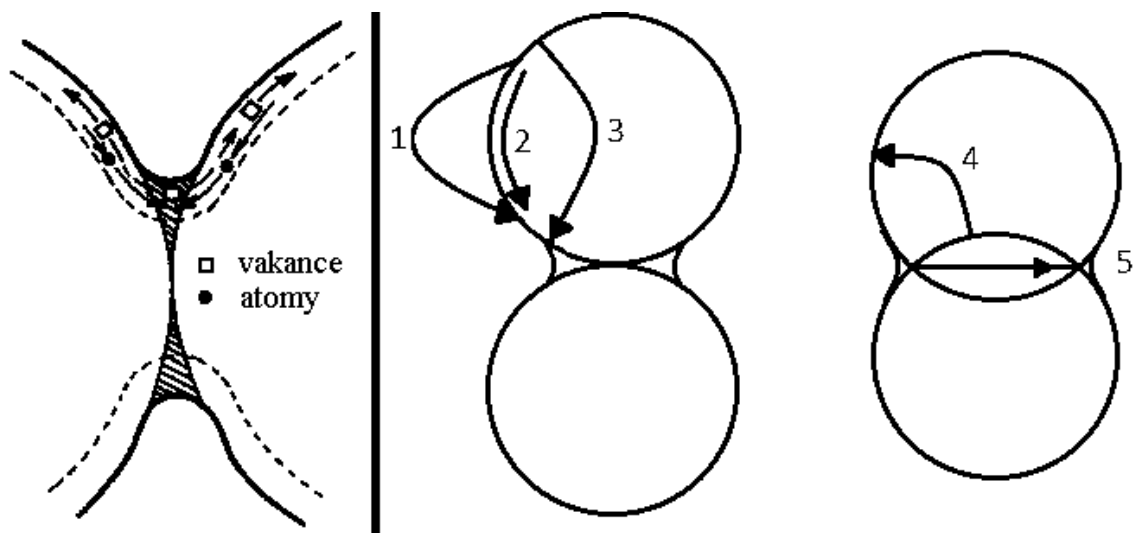
tonů v závislosti na velikosti a obsahu ostřiva. U čerpatelného ŽB zvýšily propustnost až vlákna o délce 3 mm, u litého již o délce 1 mm a u vibračně zhutnitelného byla propustnost nejvíce zvýšena vlákny o délce 1 mm. Efekt vláken je patrný na obrázku (Obr.1.16), kdy dochází k propojení porézních rozhraní ostřiva. U čerpatelného ŽB je vzdálenost mezi jednotlivými částicemi ostřiva větší, než je délka kratších vláken, tudíž je jejich efekt velmi malý. U vibračně zhutnitelného již efekt vláken nebyl příliš znatelný.[125][126]

1.10 Výpal a slinování

Slinování je proces, kterým se samovolně zpevňují disperzní látky za zvýšené teploty. Obvykle je doprovázeno objemovou kontrakcí, zhutňováním a snížením pórovitosti. Vzniká tak polykrystalická hmota, v níž jsou původní částice navzájem pevně spojeny. Průběh slinování se nejčastěji sleduje měřením změn pevnosti, smrštění nebo objemové hmotnosti výlisků. Slinování může probíhat v suchém stavu nebo účinkem taveniny. I když mohou při slinování vícesložkových systémů nastávat paralelní chemické změny, je slinování v podstatě procesem fyzikálním, který není chemickými ději podmíněn.[1]

Slinování v suchém stavu je podmíněno transportem hmoty vyvolaným spádem koncentrace vakancí, který je závislý na zakřivení povrchu. Zvýšení koncentrace vakancí Δc bezprostředně pod konkávním o poloměru křivosti r udává upravená Kelvinova rovnice 1.33.[1][127]

$$\Delta c = \frac{c_o \cdot \gamma \cdot a_1^3}{r \cdot k \cdot T} \quad (1.33)$$



Obr. 1.17: Difúze vakancí – vlevo, slinování částic – vlevo [127]

Kde, c_o je koncentrace u rovinného povrchu, γ je povrchová energie, a_1^3 je objem vakance (a_1 je blízké mřížkovému parametru). V okolí povrchů s negativním zakřivením (styčná místa dvou částic) je zvýšená koncentrace vakancí a ty pak difundují do okolí. Opačným kontinuálním procesem je difúze atomů a tím toku hmoty do místa spojení dvou částic (Obr.1.17). Vakance zanikají na dislokacích nebo na nejbližších rozhraních a površích.[1][127]

Slinování v ideálním případě probíhá bez vzniku taveniny a uskutečňuje se transportem hmoty v místě dotyku částic, kde vzniká slinovací krček (Obr.??). Jeho tvorba je způsobena níže uvedenými faktory:[1]

1. Vypařování a kondenzace
2. Povrchová difúze
3. Vnitřní difúze z povrchu částic
4. Objemová difúze
5. Hraniční difúze

Podle teorie slinování je rychlost slinování velmi závislá na vstupní velikosti částic. Snížením velikosti slinovaných částic 10krát (např. z 5 na $0,5 \mu\text{m}$) se usnadní slinování 1000–10000krát.[68], z tohoto důvodu jsou žáromateriály založeny na velmi jemných surovinách jako je mikrosilika a reaktivní alumina.[128]

Vysoký stupeň slinutí je v izolačních žárobetonech nežádoucí, protože zvyšuje tepelnou vodivost přes materiál. Během výpalu dochází zpravidla ke zpevnění vlivem vysokoteplotních povrchových reakcí (např. tvorba mullitu) nebo vznikem taveniny z alkálií, které jsou obsaženy v surovinách.[11]

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Účelem této kapitoly je poskytnout přehled o použitých surovinách, vč. jejich charakteristik, dále o aplikovaných experimentálních a instrumentálních metodách a především v úvodu stručně popsat vývoj provedených experimentů, jejich vzájemné souvislosti a návaznosti.

V první části této kapitoly (materiály) jsou v přehledné tabulce uvedeny použité suroviny, u kterých je uveden název, zkratka a výrobce. Dále je uvedena jejich základní charakterizace, jako je chemické, mineralogické složení a velikost částic. Specifické suroviny byly zobrazeny pomocí elektronového mikroskopu pro svůj charakteristický tvar částic. Druhá část této kapitoly (metody) se zabývá metodami analýzy, které byly v rámci práce využity. Hlavním motivem práce je aplikace kaolinu v litých izolačních zárobetonech, a to pro svoji schopnost stabilizace struktury napěného materiálu. K lehčení ŽB bylo v práci přistupováno dvěma způsoby: 1. vmícháváním vodné pěny do zárobetonové směsi, 2. napěňování zárobetonové směsi s tenzidem při míchání. Vlastní experimenty lze rozdělit na tři sekce. První se zabývá popisem reologie kaolinu, stability vodné pěny a kinetikou hydratace hlinitanového cementu. Druhá sekce se zabývá samotnou přípravou zárobetonů s postupnou optimalizací jejich vlastností na základě předchozích výsledků. Poslední sekce popisuje vlastnosti výsledných zárobetonů a jejich chování během tepelného zpracování.

Přípravu litého izolačního ŽB na bázi kaolinu komplikuje jeho pseudoplastické chování. Proto byly první experimenty věnovány výběru vhodného ztekucovadla kaolinu. Účinnost ztekucení byla hodnocena výtokovou metodou pomocí Fordova kelímku. Na základě literární rešerše byly pro ztekucení vybrány ionty alkalických kovů a superplastifikátory (SP). Jak je známo, ionty alkalických kovů kaolinové suspenze ztekucují velice efektivně, zároveň ovšem způsobují značné urychlení hydratace hlinitanového cementu. Výsledkem je zhrudkování materiálu již během míchání a destrukce pěnové struktury. Na základě dalších výsledků byl pro ztekucování kaolinu vybrán jako optimální polynaftalensulfonanový SP. Toto množství bylo použito vždy ve spojení s kaolinovým ŽB. Pro stabilizaci pěnové struktury lehčeného izolačního ŽB je důležitá také stabilita samotné vodné pěny, tj. rychlost odvodňování pěnového filmu a destrukce pěny. Práce byla koncipována pro možné využití ŽB v průmyslu, proto byly vybrány dvě komerčně dostupná pěnotvorná činidla spolu se čtyřmi typy stabilizačních přísad.

Hlavní vaznou složkou vyvíjených zárobetonů „zasyrova“ byl hlinitanový cement. Pro stabilizaci vytvořené pěnové struktury ŽB je nezbytná rychlá fixace systému, ale zároveň je nezbytný určitý čas pro přípravu vylehčeného surového ŽB a jeho odlití do formy. Proto byl v další části práce sledován vliv jednotlivých komponent vyvíjených ŽB na hydrataci CAC. Nejvýraznější urychlení bylo pozorováno u kaolinu,

u kterého při množství od 80 % došlo k vymizení indukční periody. Této vlastnosti bylo později využito k přípravě a fixaci čistě kaolinového žárobetonu.

Základní chování jednotlivých systémů v čase bylo tedy známo. Následoval vývoj vlastních žárobetonů, kdy byla pozornost zaměřena nejprve na čistě kaolinový žárobeton lehčený vmícháváním vodné pěny. Nejprve bylo ozkoušeno pořadí složek, ve kterém byly míseny a délky míchání během jejich dávkování. Nejlepších výsledků bylo dosaženo v pořadí: cement + voda → SP CE40W → kaolin → pěna → odlití do formy. Pokud byl cement dávkován v jiném okamžiku než na začátku procesu přípravy, došlo k tvorbě hutných hrudek v ŽB. Množství cementu bylo zvoleno na základě manipulativních pevností ŽB po odformování, ale zároveň aby se zbytečně nepoužívalo velké množství cementu, který by do ŽB vnášel příliš mnoho CaO. Tomuto kompromisu nejvíce odpovídal obsah cementu 10–15 %, nicméně v práci byl dále použit jen 10% obsah cementu. Následně byla stanovena optimální koncentrace (FOAM GA 285 5 % a SCHM 1,5 %) roztoku tenzidu, ze kterého byla vytvořena vodná pěna pro vylehčení ŽB. Dle parametrů ŽB bylo zhodnoceno, že tenzid SCHM nemá takovou účinnost a hlavně žárobetonu dosahují nižších PTL než v případě tenzidu FOAM GA 285, proto tenzid SCHM nebyl ve spojení s kaolinovým ŽB dále rozvíjen. Množství pěny zamíchané do kaolinové suspenze určuje výslednou hodnotu OH. Na základě snímků struktury porozity a pevnosti v tlaku (PTI) byl zvolen optimální objem pěny (600 ml), kdy je dostatek materiálu na vytvoření uzavřené kulové porozity. Vyšší objemy pěny způsobovaly vznik otevřené porozity a výraznou ztrátu PTL ŽB.

Jak lze očekávat, kaolinový žárobeton provázal vznik trhlin ve vzorcích po výpalu. Nicméně nebylo zcela jasné, zda ke vzniku trhlin nedochází již během sušení. Byla sestavena aparatura na měření rychlosti sušení, která umožnila stanovit kritickou teplotu sušení (78 °C). Metodou rozřezaných vzorků bylo zjištěno, že během sušení při nižší teplotě než kritická, nedochází k tvorbě trhlin. Jelikož je kaolin z použitých materiálů na sušení nejproblematictější, byl sušicí program pro kaolinový ŽB použit i u všech ostatních ŽB. Výpal byl prováděn řízenou vzestupnou i sestupnou rampou 1,5 °C·min⁻¹ do 1250 °C.

Základní parametry ŽB byly definovány a další práce se zabývá jejich optimalizací. Prvním bylo otestování stabilizátoru pěny CMC, u kterého byl pozorován nárůst PTL, nicméně i nežádoucích trhlin na vzorcích po výpalu. Jako možná eliminace tohoto problému se jevílo použití ostřiv a částečné nahrazení kaolinu metakaolinem a aluminou. Z výsledků bylo patrné, že kaolin i v nejmenším testovaném množství 25 % umožnil vznik stabilní pěny. Na základě zjištěných výsledků byla navržena receptura kaolinového ŽB, která měla eliminovat výskyt trhlin po výpalu. Ověření bylo provedeno vytvořením poloprovozního vzorku, který trhliny po výpalu téměř neobsahoval.

Další část práce se věnovala vývoji žárobetonů lehčených in-situ pěněním, tj. intenzivním mícháním spolu s tenzidem. Postup byl shodný jako v případě vylehčování pěnou, jen místo pěny byl nadávkován kapalný tenzid (SCHM) a dále byla směs intenzivně míchána. Výsledkem bylo, že ani při změně míchadla (z kotvy na šle-hací metlu) a vysoké intenzitě otáček se nepodařilo dosáhnout OH pod $750 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Stejný postup vylehčování byl použit na tzv. mullitový ŽB, sestavený z reaktivního Al_2O_3 a SiO_2 . Proti kaolinu byly výsledky diametrálně odlišné a vylehčování probíhalo velmi snadno a bylo nalezeno optimální množství použitého tenzidu a délka vylehčování. Během přípravy těchto žárobetonů bylo pozorováno, že limitní OH je někde okolo $600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Nižší OH bylo možné dosáhnout, ale pěnová struktura měla velmi tenké krčky mezi póry a dosahovala nízkých pevností.

Kaolinový žárobeton dosahuje velmi nízkých OH, ale trpí na trhliny po výpalu a mullitový zase limituje OH. Na základě těchto výsledků byla provedena zkouška kombinace těchto materiálů. Nejprve byl otestován způsob aplikace kaolinu, tzn. zda je vhodnější dávkovat kaolin v sušině nebo nejprve připravit kaolinovou pěnu a tou pak suspenzi mullitového ŽB vylehčit. Výsledky jasně hovořily pro přidávání kaolinové pěny.

Nejlépeších výsledků bylo nakonec dosaženo v případě, kdy byl nejprve vylehčen mullitový ŽB pomocí tenzidu SCHM, do kterého byl následně vmíchán kaolinový ŽB, který odpovídal 20 % náhradě surovinového složení mullitového ŽB.

Z litých izolačních žárobetonů se průmyslově vyrábí zejména velkorozměrové dílce, a proto byla závěrem sledována změna vlastností ŽB v závislosti na výšce odlitého sloupce, a to až do 800 mm. Na závěr byla také provedena analýza vývoje mineralogického složení a chemických procesů během výpalu výsledných žárobetonů.

2.1 Materiály

V tabulce (Tab.2.1) jsou uvedeny názvy, zkratky v práci a výrobce všech použitých surovin v této práci.

Chemické složení práškových surovin je uvedeno v tabulce (Tab.2.2) a mineralogické složení těchto surovin je uvedeno v tabulce (Tab.2.3). Rietveldovou analýzou lze získat mineralogické složení s odchylkou až 10 %, nicméně pro každou surovinu je tato odchylka jiná, proto byly výsledky definované pomocí znamének takto: - < 5 %; + 5–25 % a ++ > 25 %. Distribuce velikosti částic je uvedena v příloze v tabulce (Tab.4.1). Není zde uvedena hodnota pro mikrosiliku a SIOXX a $\text{SIOXX}_{\text{QUICK}}$. Křemičitý úlet je látka složená z velmi jemných částic tvořících aglomeráty. Při použití laserové analýzy byly vždy měřeny hodnoty aglomerátů a ne částic. Toto tvrzení bylo podloženo snímkem z elektronové mikroskopie, které jsou uvedeny v příloze (Obr.4.2

Tab. 2.1: Použité suroviny

Surovina	Zkratka	Výrobce
Kaolin Sedlec Ia	Sedlec Ia	Sedlecký kaolin a.s.
Metakaolin I–META 4	I-META 4	Sedlecký kaolin a.s.
Křemičitý úlet RW–Füller	SF	RW silicium GmbH
Mletá alumina NABALOX NO 325	NO 325	Nabaltec AG
Reaktivní alumina NO 625–10	NO 625–10	Nabaltec AG
Reaktivní alumina NO 625–31	NO 625–31	Nabaltec AG
Ztekučovadlo SIOXX	SIOXX	Elkem a.s.
Urychlovač tuhnutí SIOXX _{QUICK}	SIOXX _{QUICK}	Elkem a.s.
Hlinitanový cement	Secar 71	Kerneos
Filtrační křemelina	Křemelina	LB Minerals s.r.o.
Ostřívo Zlom SL 8/140 0–1 mm	Zlom 0–1	PD-Refractories CZ a.s.
Perlit EP180	EP180	Perlit s.r.o.
Cenosféry WSG	Cenosféry	Jetchem
Tenzid FOAM GA 285	FOAM GA 285	BASF a.s.
Tenzid Schäumungsmittel Flüssig W 53	SCHM	Zimmer&Schwarz GmbH & Co KG
SP CHRYSOFLUID Optima 206	Optima 206	CHRYSO Chemie s.r.o.
SP CHRYSOFLUID Optima 330	Optima 330	CHRYSO Chemie s.r.o.
SP CHRYSOFLUID Optima 185	Optima 185	CHRYSO Chemie s.r.o.
SP CHRYSOFLUID Optima 100	Optima 100	CHRYSO Chemie s.r.o.
SP CHRYSOFLUID CE40W	CE40W	CHRYSO Chemie s.r.o.
SP CHRYSOFLUID GT	GT	CHRYSO Chemie s.r.o.
SP CHRYSOPLAST 460	PLAST 460	CHRYSO Chemie s.r.o.
SP CHRYSOPLAST 760	PLAST 460	CHRYSO Chemie s.r.o.
SP Glenium ACE40	ACE40	BASF a.s.
Karboxymethylcelulosa	CMC	LOVOCHEMIE a.s.
Hydroxypropylcelulosa	HPC	Aqualon
MOWIOL	PVAI	Kuraray

Tab. 2.2: Chemické složení anorganických práškových surovin (%)

Surovina	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	LOI
Sedlec Ia	48,3	36,8	0,2	0,6	0,2	0,2	0	0	13,0
I – Meta4	58,5	38,5	0,5	0,7	0,2	0,3	2	2	1,9
RW – Füller	98,7	0,34	0,1	0,1	0,3	0,1	0,3	0,2	1,8
NO 325	0,62	98,9	0	0,1	0,2	0	0,1	0,1	0,1
NO 625–10	0,3	99,5	0	0	0,1	0	0	0	0,16
NO 625–31	0,1	99,2	0	0,1	0	0	0	0	0,25
SIOXX	71,1	27,2	0	0,1	0,8	0,4	0,1	0,2	12,8
SIOXX _{QUICK}	74,0	23,7	0	0,1	0,8	0,1	0,1	0,4	4,5
Secar71	0,8	67,5	0,4	0,4	30	0,5	0,2	0,2	0,1
Křemelina	95,6	1,9	0,2	1,2	0,9	0,1	0,2	0	0,4
Zlom 0–1	39,5	56,1	0,8	1,4	0,7	0,2	0,7	0,1	0,6
Perlit EP180	73,0	17,2	0,3	2,4	2	0,5	4,7	0,3	4,25
Cenosféry	57,9	36,5	1,2	1,8	0,9	0,4	0,6	0,5	2

a 4.3).

2.2 Metody

2.2.1 Reologie

Měření reologie kaolinové suspenze bylo prováděno výtokovou metodou pomocí Fordova kelímku (vložka o průměru a délce 4 mm).[137] Základní suspenze byla vytvořena smísením 400 g kaolinu Sedlec Ia s 480 ml destilované vody. Směs byla míchána po dobu 10 min v planetovém míšiči Artisan (Kitchenaid). Příklad ztekucovačla byl proveden v polovině, tedy po 5 min míchání. Postup byl navržen tak, aby se homogenizace kaolinové suspenze blížila co nejvíce reálným podmínkám přípravy žárobetonu.

Analýza je založena na srovnávacím měření délky výtoku definovaného objemu suspenze přes trysku o výtokovém průměru 4 mm. S klesající vizkozitou suspenze dochází ke zkracování doby výtoku.[138]

2.2.2 Analýza stability pěny a snímky vzorků

Příprava pěny pro analýzu stability byla provedena smísením 100 ml destilované vody s tenzidem v 600 ml kádince. Látky byly spolu nejprve promíseny pomalým mícháním. Následně byl pro tvorbu pěny použit ruční kuchyňský šlehač, kterým

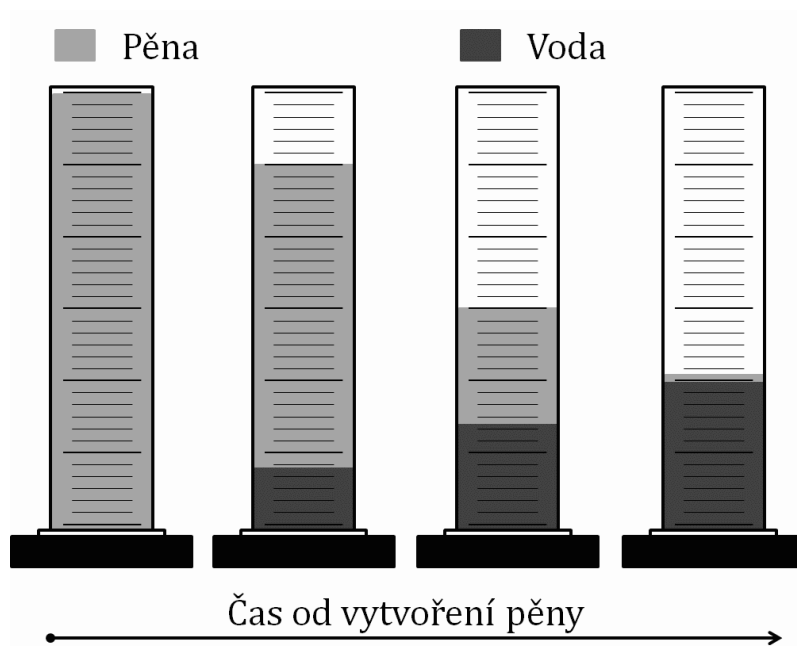
Tab. 2.3: Mineralogické složení anorganických práškových surovin

Vzorek	Amorf. podíl	Krystal. podíl	Mullit	Křemen	SiC	Korund	Alit	Kristobalit	Albit	Muskovit/Illit	Kaolinit	CA	CA ₂
Sedlec Ia	-	++		-						-	++		
I–Meta4	++												
RW–Füller	++	-			-								
NO325		++				++							
NO625–10		++				++							
NO625–31		++				++							
SIOXX	+	+			-	+							
SIOXX _{QUICK}	++	+				+	-						
Secar71		++										++	+
Křemelina	++	-											
Zlom 0–1	-	++	++	-		+		+					
Perlit EP180	++	+		-				+	++	-			
Cenosféry	+	++	++	-									

byl roztok intenzivně promíchávám po dobu 3 min. Vzniklý objem pěny byl přelit do polypropylenového odměrného válce o objemu 500 ml. Byla sledována rychlost odvodňování pěnového filmu (nárůst objemu kapaliny pod pěnou) a kolapsu pěny (pokles pěny v odměrném válci). Schéma měření je uvedeno na obrázku (Obr.2.1). Stabilita pěny byla sledována sekvenčním snímkováním pěny v odměrných válcích pomocí jednooké zrcadlovky K100D Super (Pentax) se zoomovým objektivem o ohnisku 70–200 mm F2,8 (Tamron). Stejnou sestavou byly vytvářeny všechny snímky mimo mikroskopie.

2.2.3 Vodná pěna

Vodná pěna pro ŽB byla připravována pomocí laboratorního pěnogenerátoru (v příloze Obr.4.4). Pomocí tlakového vzduchu byl dávkován roztok tenzidu do směšovací trubice. Trubice se dá přirovnat k náplňové koloně, ve které se roztok tenzidu mísí s hnacím vzduchem. Při průchodu tenzidu a vzduchu přes náplň kolony dochází k vytvoření pěny. Pěnogenerátor vychází z přístroje [117], který byl doplněn o tlakovou nádobu, která umožnila použití vyššího hnacího tlaku. Nárůst tlaku umožnil použití většího množství náplně v trubici. Výsledkem byla stabilnější a reprodukovatelnější



Obr. 2.1: Schéma měření stability vodné pěny

pěna. Na vlastnosti generované pěny má největší vliv rychlost dávkování roztoku tenzidu a množství nápně ve směšovací trubici. Po nastavení pěnogenerátoru byla vytvářena pěna o $\text{OH } 50\text{--}60 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. V rámci práce byl sestaven poloprovodní pěnogenerátor o větším výkonu.[139] Použitá membránová čerpadla umožnila vytvářet pěnu přímo ze ztekucené kaolinové suspenze. Přístroj je zobrazen v příloze (Obr.4.5).

2.2.4 Izotermická kalorimetrie

Izotermickým kalorimetrem TAM_{AIR} (TA Instruments) bylo sledováno tuhnutí pojiva v závislosti na aditivech a přísadách.[140] Měření probíhalo ve skleněných ampulích o objemu 15 ml s AdMix nástavcem.[141] Nástavec umožňuje odděleně nateperovat suchou složku, záměsovou vodu a následně je smíchat přímo uvnitř kalorimetru. Pomocí tohoto postupu měření, neobsahuje počátek kalorimetrické křivky temperační teplo, které zkresluje výsledky v prvních 20 min měření a může částečně ovlivnit i polohu ostatních hydratačních píků.[142]

Kalorimetrické měření bylo prováděno za izotermní teploty $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Navážka cementu byla 2,65 g Secaru 71. Tato navážka byla zvolena pro omezenou kapacitu vodního rezervoáru (2 ml) v AdMix ampuli. Množství vody bylo navažováno s přesností na setiny gramu. Nejprve byly injekční stříkačky kompletně naplněny kapalinou, aby neobsahovaly žádnou vzduchovou bublinu. Následovalo jejich vyprázdnění a zvažení AdMix ampule pro nulový objem. Po naplnění injekčních stříkaček na danou hmotnost byl píst stříkaček mírně zvednut, aby se pouze kapilára (jehla

stříkačky) naplnila vzduchem, ale zároveň nedošlo k vytvoření vzduchové bubliny v injekční stříkačce. Tento postup zamezuje nechtěnému ukápnutí kapky vody do cementu během temperace, kdy dochází k objemovým změnám jak kapaliny tak injekční stříkačky.

Suché složky byly spolu míseny přímo ve skleněných ampulích s několika mlecími ZrO_2 koulemi na třepačce hlava-pata po dobu 1 h. Kapalné složky byly důkladně promíchány v kádince do vzniku homogenního roztoku (vymizení vln v roztoku způsobených lomem světla na rozhraních prostředí s různou optickou hustotou).[143]

Temperace vzorků (směrnice tepelného toku během temperace $< 4 \mu W \cdot h^{-1}$) probíhala po dobu 2–3 h. Míchání bylo prováděno 1 min rychlostí 2 otáček míchadla za sekundu. Po zamíchání bylo míchadlo (materiál PTFE brán z hlediska hydratace jako inertní) s ulpělým pojivem vhozeno do pojiva.

Měření probíhalo proti referenčnímu materiálu v uzavřených skleněných ampulích (normový písek jemný; vysušený na $180 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 5 h). Množství referenčního materiálu bylo 13,82 g, které výpočtem přibližně odpovídá tepelné kapacitě vzorku.[48] Jelikož AdMix ampule nejsou zcela uzavřený systém, může docházet k odparu kapaliny během analýzy. Projevem je pokles hodnoty tepelného toku o výparné teplo kapaliny. Tento proces je možné eliminovat použitím admix ampule pro referenční látku, kdy je kapalina v admix shodná jako ve vzorku, jen cement je nahrazen inertním materiálem. V tomto případě se jednalo zejména o porovnání jednotlivých vzorků a proto byl tento jev zanedbán.

Určení vodního součinitele Secaru 71 bylo s ohledem na různé složky v žárobetonu komplikované. Proto byla provedena série vzorků s různým vodním součinitelem (w/c). Pro měření byla vybrána hodnota (w/c – 0,75). Vzorek s tímto vodním součinitelem dosahuje nejvyšší hodnoty tepelného toku v maximu hlavního hydratačního píku. Vodní součinitel v rozmezí 0,4–1,5 neměl výrazný vliv na počátek hydratace, pouze se s rostoucím w/c zkracovala doba dosažení maxima hlavního hydratačního píku. Závislost je uvedena v příloze (Obr.4.6 a 4.7). Gosselin publikoval, že s rostoucím vodním součinitelem (0,4–0,8) dochází u fáze CA k prodloužení doby dosažení maxima hlavního hydratačního píku, což je v rozporu naměřenými daty.[144] Měření bylo zopakováno a dospělo se ke stejným výsledkům jak v publikaci[144]. Je nepravděpodobné, že by se v rámci řady vodního součinitele choval cement opačným trendem než čistá CA fáze.[145] Minimální odchylka průběhu hydratace CA fáze připravené vysokoteplotní metodou[146] se Secarem 71 při shodném vodním součiniteli je uvedena v příloze na obrázku (Obr.4.9).

Celkové hydratační teplo reprezentuje množství vzniklých hydrátů. Vodní součinitel 0,75 je vyšší než hodnota (w/c – 0,6262), která je potřebná ke kompletní hydrataci CAC při dané teplotě měření.[147][148][149][150] Všechny výsledky jsou vztaženy na g cementu.

Na obrázku v příloze (Obr.4.8) je uveden popis jednotlivých dějů, které byly na kalorimetrické křivce hlinitanového cementu studovány. Cement Secar 71 vykazuje na kalorimetrické křivce dva charakteristické píky. První ihned po zamíchání, který je způsoben smáčecím, rozpouštěcím a temperačním teplem, následuje přibližně 11 h indukční perioda, po které následuje hlavní hydratační pík hlinitanového cementu, který způsobuje rozpouštění CA fáze a precipitaci hydrátů.[151]

2.2.5 Příprava žárobetonů

Žárobetony byly připravovány pomocí planetového mísiče Artisan s mísou o objemu 4,8 l. Postup dávkování a mísení vzorků byl postupně vyvíjen dle aktuálních výsledků. Surové žárobetony byly odlévány do forem ve tvaru krychle o délce strany 10 cm.

Příprava lechčených vzorků spočívala v promísení suchých složek do vzniku homogenní směsi, po které následoval přídavek záměsové vody. Směs se míchala do vytvoření homogenní suspenze. Následně byl dle typu vylehčování přidán tenzid SCHM nebo generovaná vodná pěna. Míchání bylo prováděno stupněm 2, přibližně rychlostí míchadla $75 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$. Schematický postup přípravy je uveden v příloze na obrázku (Obr.4.10).

2.2.6 Sušení a výpal

Sušení bylo prováděno v sušárně s nucenou konvekcí Memert. Sušením vzorků se zabývá kapitola 3.4.9. Výpal do $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ byl prováděn v kanthalové peci o objemu 60 l a nad $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ v superkanthalové peci o objemu 50 l (obě Clasic CZ s.r.o.). Výpal byl prováděn rychlostí $1,5 \text{ }^\circ\text{C}$ za min na požadovanou teplotu, na které byla 90 min izotermní výdrž. Chlazení bylo prováděno rychlostí $1,5 \text{ }^\circ\text{C}$ za min do teploty $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Při výpalu deskových ŽB docházelo vlivem nehomogenního teplotního pole ke deformaci prvního a posledního vzorku (v příloze Obr.4.11). Problém byl vyřešen tím, že se tyto vzorky vkládaly jako první a poslední při výpalech dalších sérií vzorků.

2.2.7 Analýza mechanických vlastností

Mechanické vlastnosti, pevnost v tlaku (PTI) a pevnost v tahu za ohybu (PTO) byly analyzovány pomocí univerzálního zkušebního stroje (Instron) na zkušebních vzorcích krychlového tvaru o délce stěny 3 cm (PTI) a kvádrů o šířce a výšce 3 cm a délce 8 cm (PTO). Vzorky byly řezány pomocí ruční pilky na kov.

2.2.8 Optická a elektronová mikroskopie

Optická mikroskopie byla prováděna přístrojem Axio Observer Z1M (Zeiss), na vzorcích přibližně krychlového tvaru o délce stěny 3 cm. Snímky pomocí elektronové mikroskopie byly prováděny přístrojem EVO LS 10 (ZEISS) nebo JSM-7600F (JEOL) na vzorcích kvádrového tvaru o šířce a výšce 5 mm a délce 10 mm. Vzorky byly řezány ruční pilky na kov. Pomocí tlakového vzduchu byl ze vzorků odstraněn zbytkový materiál po řezu.

2.2.9 Rentgenová difrakční analýza

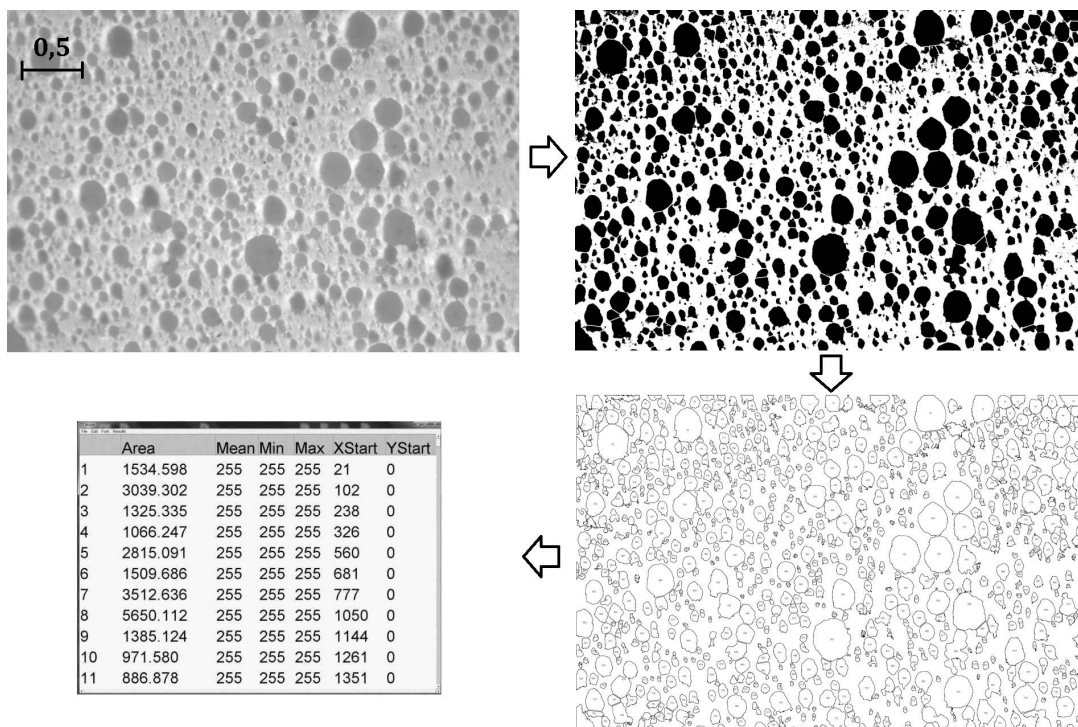
Rentgenová difrakční analýza (XRD) byla prováděna na přístroji Empyrean (PANalytical). Vzorky (přibližně 5 g) pro XRD analýzu byly připraveny mletím v laboratorním vibračním mlýnu (ZrO₂ miska) po dobu 30 s. Před analýzou byla reprezentativní část vzorku dokonale rozetřena v achátové třecí misce.

2.2.10 Porozita

Porozita kaolinového žárobetonu byla analyzována pomocí rtuťového prozimetru Poromaster (Quantachrome). Po porovnání výsledků této analýzy s elektronovou mikroskopií bylo zjištěno, že tato metoda nedává údaj o velikosti pórů, ale spíše o velikosti otvorů spojující sousedící póry mezi sebou (otevřená porozita). Porovnání těchto metod je uvedeno v příloze na obrázku (Obr.4.12).

Proto byla porozita měřena pomocí obrazové analýzy na řezu vzorků. Snímání bylo prováděno pomocí optického mikroskopu Observer Z1M (Axio). Vzorek byl osvětčován ze dvou směrů pod nízkým úhlem. Snímky byly zpracovány v programu ImageJ. Obrazová analýza byla provedena pomocí rozšiřujícího balíčku Fiji v programu ImageJ. Po zpracování snímků se některé póry jevily jako spojené, ale pokud při porovnání se zdrojovým snímkem spojené nebyly, tak byly dodatečně rozděleny manuálně.

Princip zpracování snímků a jejich následné vyhodnocení pomocí obrazové analýzy je uveden na obrázku (Obr.2.2). Program na základě počtu pixelů na definované vzdálenosti (měřítko) vypočítá plochu pórů v μm^2 . Póry byly aproximovány na kulový tvar, tedy kruhový a z plochy byl spočítán jejich průměr. Pro zvýšení přesnosti výsledků byly na jednom vzorku provedeny 3 snímky, které reprezentovali různá místa vzorku. Pro eliminaci obrazových chyb a náhodných shluků pixelů byly odfiltrovány póry pod průměrem 30 μm .



Obr. 2.2: Princip vyhodnocování porozity připravených vzorků (měřítko v mm)

2.2.11 Meření tepelné vodivosti

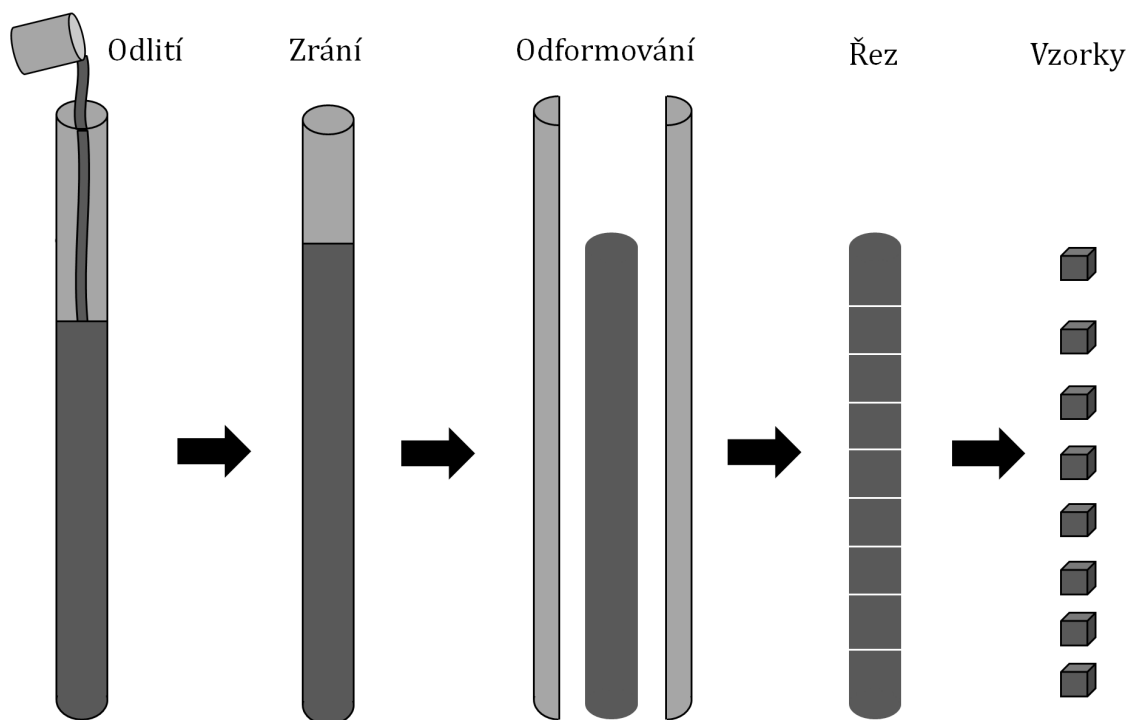
Tepelná vodivost připravených vzorků byla měřena kontaktní metodou za laboratorní teploty (klimatizovaná laboratoř na 25 °C) na tělesech určených pro mechanickou analýzu pomocí přístroje C–Therm (TCi).[152]

2.2.12 TG – DTA analýza

Pro sledování průběhu tepelného zpracování vzorků žárobetonů bylo použito několika metod termické analýzy.[153] V případě simultánní termogravimetrie a diferenční termické analýzy se měřící zařízení sestává s termického analyzátoru SDT Q600 (TA Instruments).

Při vlastním stanovení byla navážka vzorku, která podle jeho povahy experimentu činila 10 až 50 mg, rovnoměrně rozvrstvena v korundovém kelímku. Kelímek byl následně umístěn na horizontální držák vzorku termického analyzátoru a zahříván rychlostí 10 °C·min⁻¹ na teplotu 1000 °C v případě analýzy vyhořívání SP a tenzidů, na teplotu 1250 °C v případě analýzy žárobetonů během výpalu. Pec přístroje byla během analýzy proplachována proudem přesušeného vzduchu.

Analýza hydratačních produktu CAC byla prováděna stejným režimem jako v předchozím případě, ale pouze do teploty 500 °C. Hydratace CAC pro TG – DTA



Obr. 2.3: Příprava vzorků v závislosti na výšce sloupce žárobetonu

analýzu byla v rozdrčeném vzorku zastavena pomocí acetonu, který byl následně při laboratorní teplotě za vakua odpařen.[154]

2.2.13 Řez žárobetonem

Lité materiály mohou s výškou sloupce měnit svoje vlastnosti. Toto platí zejména pro materiály lehčené pěnou, kdy s výškou sloupce roste hydrostatický tlak, který stlačuje plyn uvnitř pórů. Laboratorně byl tento proces simulován pomocí plastové trubky o průměru 70 mm a délce 100 cm. Vnitřní objem trubky odpovídá 3,85 l. Záměs ŽB vytvořila v trubce sloupec o výšce 80 cm. Po zatuhnutí pojiva (24 h) byl ŽB odformován a rozřezán po 10 cm. Z válečků byly vytvořeny testovací tělesa pro analýzy. Příprava vzorků je uvedena na schématu (Obr.2.3)

3 VÝSLEDKY A DISKUSE

3.1 Reologie kaolinové suspenze

Pro přípravu litých žárobetonů je pseudoplastické chování kaolinové suspenze nežádoucí. Standardním postupem je ztekucování kaolinové suspenze pomocí výměny iontů Ca^{2+} a Mg^{2+} za ionty alkalických kovů. Dále bylo otestováno ztekucování kaolinu pomocí povrchově aktivních látek (superplastifikátorů).[1] Reologie kaolinové suspenze je závislá na tvaru, distribuci, velikosti částic a přítomnosti rozpustných solí. Reologii negativně ovlivňuje malá přítomnost smektitů, illitu nebo halloysitu.[155]

3.1.1 Ztekucení pomocí superplastifikátorů

Tab. 3.1: Výsledky reologie kaolinové suspenze pomocí Fordova kelímku

Výrobce	Název	Typ SP	Výtok (s)	Na^+ (% Na_2O)
Chryso	ChrysoFluid Optima 206	Polykarboxylát	∞	≤ 1
Chryso	ChrysoFluid Optima 330	Polykarboxylát	∞	$\leq 0,1$
Chryso	ChrysoFluid Optima 185	Polykarboxylát	∞	$\leq 0,1$
Chryso	ChrysoFluid Optima 100	Polykarboxylát	∞	$\leq 0,3$
BASF	Glenium ACE40	Polykarboxylát	∞	–
Chryso	ChrysoFluid CE40W	Polynaftalensulfonan	210	≤ 7
Chryso	ChrysoFluid GT	Polymelaminsulfonan	420	≤ 3
Chryso	ChrysoPlast 460	Ligninosulfonan	780	≤ 5
Chryso	ChrysoPlast 760	Ligninosulfonan	480	≤ 5

Byly vybrány 4 základní typy SP. U vybraných typů bylo testováno více modifikací. Výsledky jsou uvedeny v tabulce (Tab.3.1). Superplastifikátory na bázi polykarboxylátů nemají na ztekucování kaolinu vliv, spíše bylo pozorováno (subjektivně) zvýšení viskozity. Tento jev pravděpodobně způsobuje nízký obsah Na^+ iontů a absence anionické skupiny v řetězci, která by se vážala na povrch jílové částice. Ostatní typy SP obsahovaly sulfonovou skupinu (SO_3^{2-}). Tyto SP ztekuly referenční kaolinovou suspenzi. Schopnost ztekucovat je dána vyšším obsahem Na^+ iontů oproti polykarboxylátům a přítomností anionické skupiny.[1] Výsledky říkají, že nejvyššího ztekucení dosáhl SP na bázi polynaftalensulfonanu ChrysoFluid CE40W.

Efekt přidavku SP Chrysofluid CE40W

Výsledky jsou uvedeny v tabulce (Tab.3.2). Do 0,25% a od 4% přidavku SP nedocházelo k dostatečnému ztekucení, aby celý objem suspenze protekl výtakovým otvorem Fordova kelímku. Nejvyšší ztekucení bylo pozorováno při 2% přidavku SP ChrysoFluid CE40W. Grafické znázornění ztekucení kaolinové suspenze je uvedeno na obrázku (Obr.3.1) a diskutováno v kapitole 3.1.2. Koncentrace kaolinové suspenze nemá dle literatury na míru ztekucení výrazný vliv.[156]

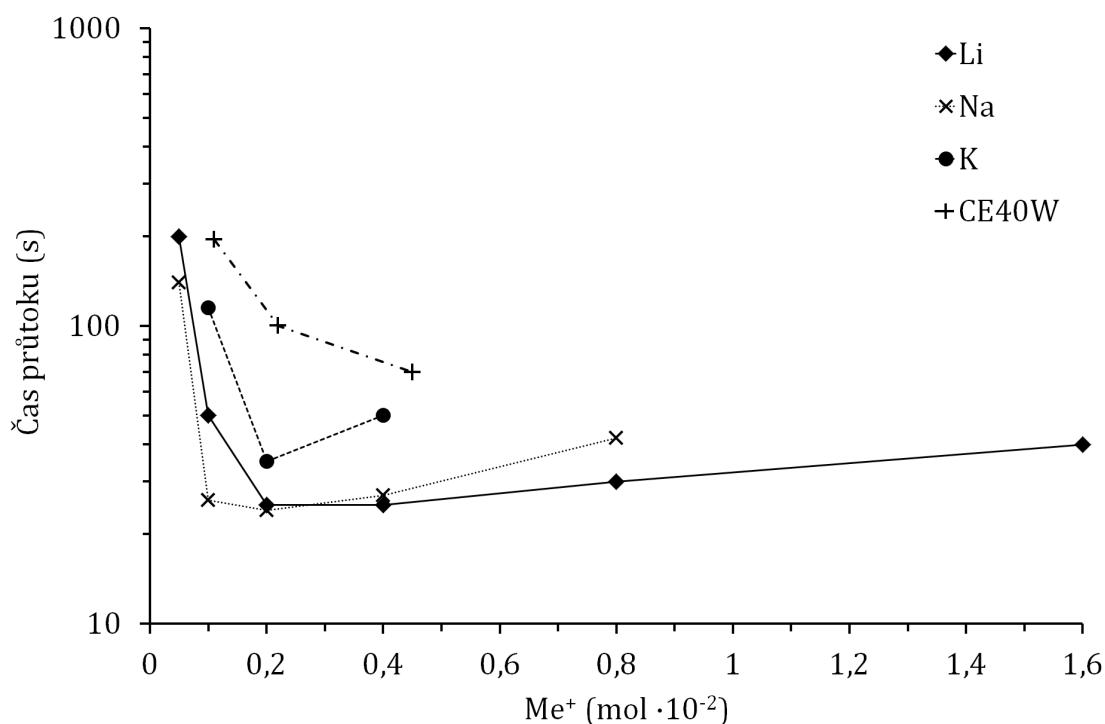
Tab. 3.2: Efekt přidavku SP CE40W na ztekucení kaolinové suspenze

Přídavek SP (%)	Na^+ (% Na_2O)	Na^+ (mol/kg _{kaolinu})	Výtok (s)
0,25	0,0175	$5,6 \cdot 10^{-3}$	-
0,5	0,035	$1,1 \cdot 10^{-2}$	195
1	0,07	$2,2 \cdot 10^{-2}$	100
2	0,14	$4,5 \cdot 10^{-2}$	70
4	0,28	$9 \cdot 10^{-2}$	-
8	0,56	$1,8 \cdot 10^{-1}$	-

3.1.2 Ztekucení pomocí uhličitánů alkalických kovů

Ztekucování kaolinu probíhá výměnou Ca^{2+} a Mg^{2+} iontů za větší ionty alkalických kovů. Ztekucení kaolinu Sedlec Ia bylo otestováno pomocí Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 . Dle trendu velikosti iontů by mělo ztekucení klesat s rostoucím protonovým číslem iontů alkalických kovů v uhličitanech. Nicméně tyto ionty mají výrazný vliv na žárovzdornost a rychlost tuhnutí CAC (příloha Obr.4.13).[133]

Jelikož ztekucování probíhá výměnou iontů, tak bylo pro porovnání navrženo dávkování na základě molárního přidavku iontů alkalických kovů na kg kaolinu. Navážky a délky výtoku kaolinové suspenze jsou uvedeny v příloze v tabulce (Tab.4.3). S rostoucím protonovým číslem alkalického kovu v uhličitanech dochází ke zúžení intervalu dávky ztekucovadla, kdy dochází ke ztekucení. Tento jev je zobrazen v grafu (Obr.3.1). Maximálního ztekucení bylo dosaženo v přidavku 0,02 mol/kg_{kaol.} bez ohledu o jaký alkalický kov se jedná. Uhličitán sodný dosáhl ze všech ztekucovadel nejkratšího času výtoku kaolinové suspenze v přidavku 0,02 mol/kg_{kaol.}. Můžeme tedy konstatovat, že optimální přídavek $Li_2(CO_3)$ je 0,15 %, $Na_2(CO_3)$ je v intervalu 0,11–0,21 % a $K_2(CO_3)$ je 0,28 % vztaženo na hmotnost kaolinu. Výrazné ztekucení kaolinu pomocí iontů alkalických kovů je vykompenzováno nižší pevností vzorků před výpalem.[157]



Obr. 3.1: Vliv ztekucovadla na dobu průtoku kaolinové suspenze

Z grafu (Obr.3.1) je patrné, že i SP vykazuje nejvyšší ztekucení, když se do suspenze dostane množství 0,02 mol/kg_{kaolinu} iontů alkalického kovu, stejně jako v případě uhličitanů alkalických kovů. Je zřejmé, že i u SP má hlavní roli množství alkalického kovu a polymerní řetězec má na ztekucení kaolinu až sekundární vliv.[1]

Ionty kovů alkalických zemin mají na kaolin deflokulační efekt. Cement se v žárobetonu rozpouští. Uvolněné Ca²⁺ ionty se z roztoku sorbují na povrch kaolinu, kde nahrazují Na⁺ ionty z SP a způsobí jeho flokulaci.[158]

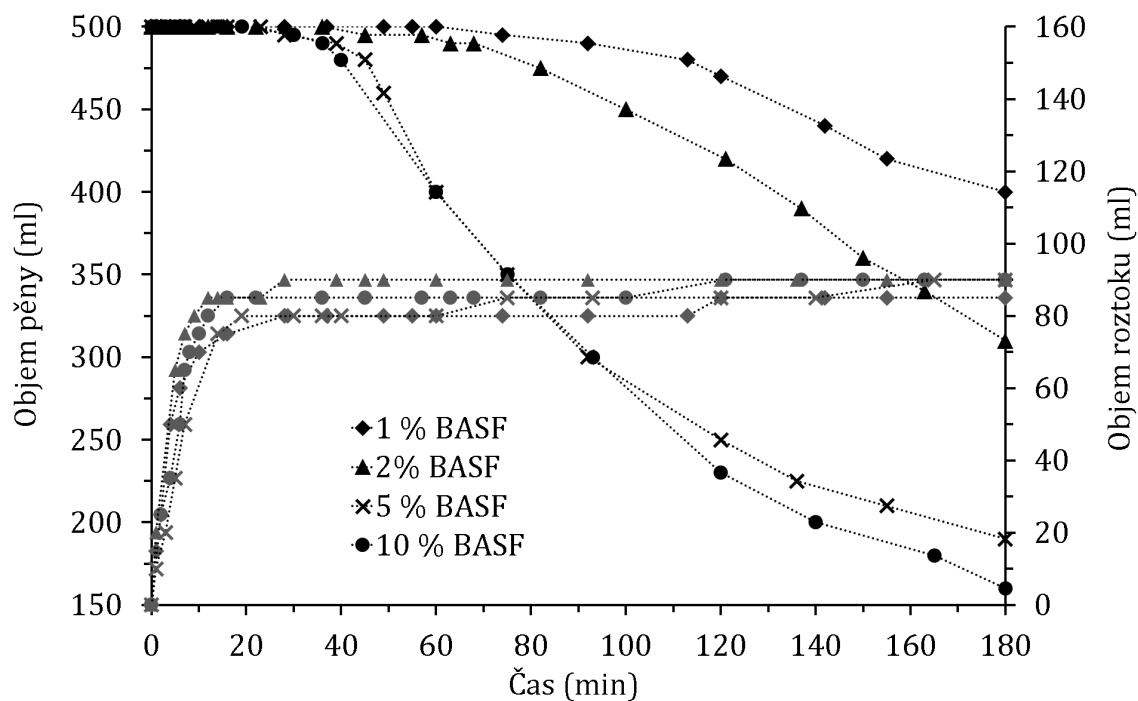
3.2 Příprava vodné pěny její stabilita a stabilizace

Vodná pěna byla připravena smísením komerčně dostupného tenzidu FOAM GA 285 nebo SCHM s vodou. Vytvoření pěny bylo provedeno pomocí kuchyňského šlehače v kádince.

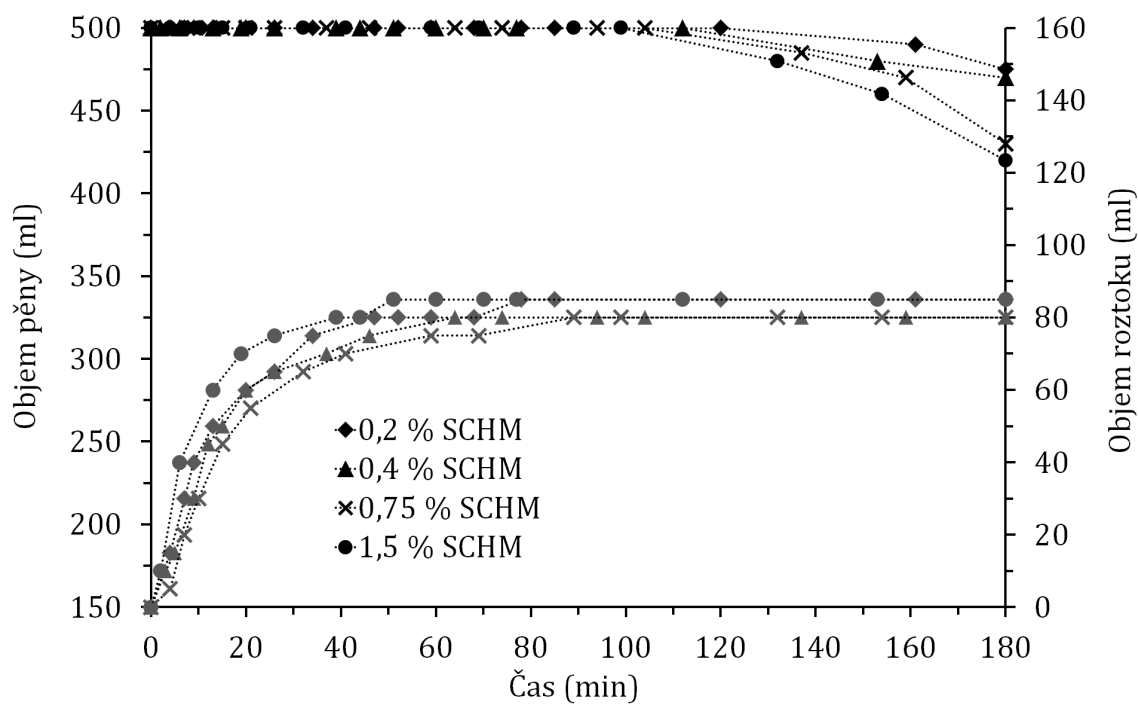
3.2.1 Stabilita pěny

Výsledky stability tenzidu FOAM GA 285 jsou uvedeny v grafu¹ (Obr.3.2). Je patrné, že nejvyšší stabilita pěny byla při přidavku tenzidu 1 %, následně s rostou-

¹Grafy jsou v práci koncipovány tak, že černé křivky (body) přísluší hlavní ose y a šedé křivky (body) vedlejší ose y.



Obr. 3.2: Vliv přidavku tenzidu FOAM GA 285 na stabilitu pěny



Obr. 3.3: Vliv přidavku tenzidu Schäumungsmittel W 53 na stabilitu pěny

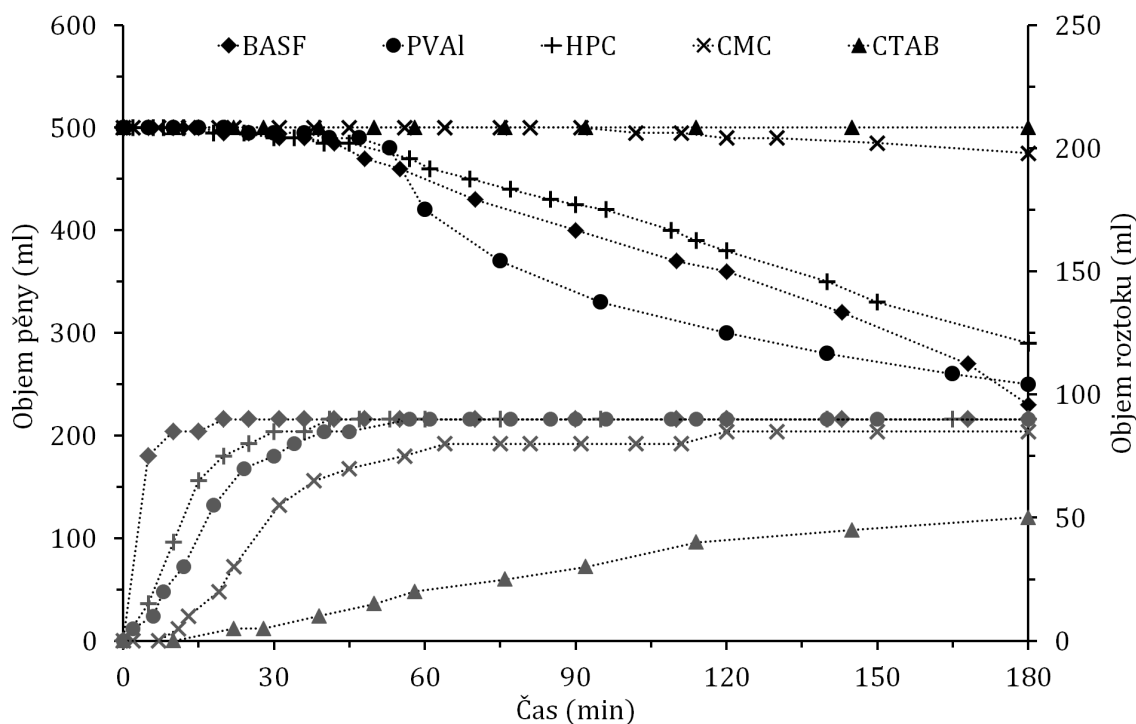
cím přídavkem stabilita klesala až po 5% přídavek. Zvýšením přídavku tenzidu FOAM GA 285 na 10 % se již stabilita pěny výrazně neměnila. Pro anionický tenzid dodecylsírán sodný byla publikována stabilita pěny v délce 90 min, která odpovídá pěně připravené z roztoku 1% tenzidu FOAM GA 285.[159] Rychlost odvodňování pěnového filmu byla ve všech přídavcích tenzidu téměř stejná. Po 20 min se objem kapaliny měnil jen nepatrně. Dle technického listu je pro pění suspenzí nejvhodnější přídavek tenzidu 5 %. Z hlediska stability čisté vodné pěny není tento přídavek optimální. Pro stabilitu vodné pěny je třeba výrazně méně tenzidu, než v případě pěn s rozpuštěnými látkami nebo tuhými částicemi. Dochází k sorpci tenzidu na částice, která způsobuje nedostatek tenzidu v rozhraní kapalina plyn. [160]

Data z měření stability pěny připravené z roztoku tenzidu SCHM jsou uvedena v grafu (Obr.3.3). Trend stability pěny je přibližně shodný s tenzidem FOAM GA 285. Nicméně tenzid SCHM vytváří pěnu o mnohem vyšší stabilitě. Dle technického listu je optimální přídavek pro pění suspenzí 0,75 %. Tento přídavek vykazuje pokles objemu pěny o 25 % po 180 min. Rychlost odvodňování pěny probíhá přibližně prvních 40 min. Tenzid SCHM je velmi viskozni kapalina, pro dávkování bylo zvoleno použití injekční stříkačky s jehlou o průměru 0,7 mm. Při srovnání tenzidů lze konstatovat, že tenzid SCHM vytváří mnohem stabilnější (stabilní pěna vydrží o 80 min déle) pěnu než tenzid FOAM GA 285.

3.2.2 Stabilizátory pěny

Pro zvýšení stability připravené pěny byly otestovány různé látky o několika koncentracích. Jako stabilizátory byly použity polyvinylalkohol PVAI [119], hydroxypropylcelulosa HPC[161][162], karboxymethylcelulosa CMC[161][119] a hexadecyltrimethylammonium bromid CTAB.[163] Přídavek stabilizátorů byl 1 %, jen v případě CTABu se jednalo o 0,75 %, aby byl zachován poměr složek uvedený v patentu.[163]

Příprava stabilizované pěny spočívala ve smísení stabilizátoru s vodou. Po důkladné homogenizaci byl přidán tenzid. Další postup byl stejný jako je uvedeno v kapitole 2.2.2. Nestabilizovaný vzorek byl brán jako reference. Výsledky jsou uvedeny v grafu (Obr.3.4). Použité stabilizátory pěny s tenzidem FOAM GA 285 lze rozdělit do 3 skupin. První je PVAI, kterým byl Mowiol 4–88 a vykazoval destabilizující účinek na pěnu. Přibližně po 60 min došlo k rapidnímu kolapsu, který vykazoval přibližně exponenciální pokles. Po 180 min byl objem pěny přibližně shodný s nestabilizovaným vzorkem. Nicméně rychlost odvodňování pěny byla s přídavkem PVAI pouze třetinová. Téměř neutrální účinek na stabilitu pěny byl s přídavkem HPC. Odvodňování pěny bylo o polovinu pomalejší proti referenčnímu vzorku. Tuto látku lze zařadit do skupiny bez výrazného účinku na stabilitu pěny, ale s retardačním účinkem na hydrataci cementu.[164] Stabilizační efekt CMC byl velmi výrazný, po

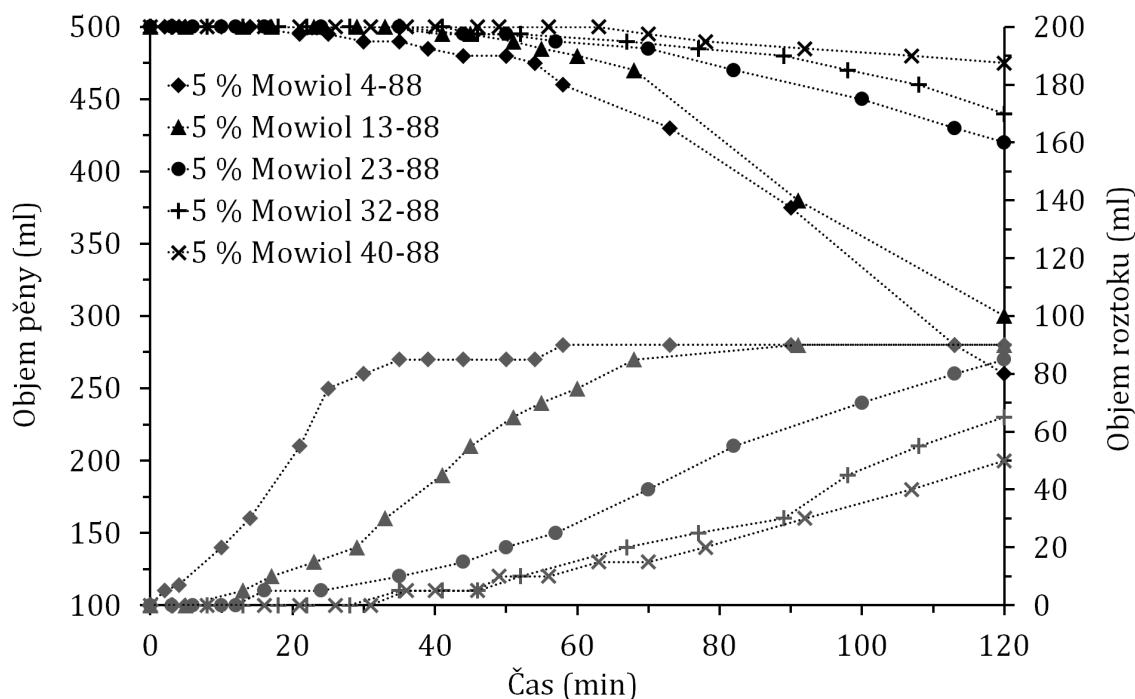


Obr. 3.4: Vliv stabilizátorů na stabilitu pěny s tenzidem FOAM GA 285

180 min od přípravy pěny došlo ke kolapsu pěny pouze v řádu jednotek %. Rychlost odvodňování pěny byla zpomalena 7krát. Nejvýraznější stabilizace byla s látkou CTAB, kdy po 180 min nedošlo k žádnému kolapsu pěny a bylo separováno pouze 50 ml vody.

Dále byl testován vliv přísad PVAL při jeho různých M_w a shodném hydrolyzním stupni. Výsledky říkají, že s rostoucí M_w polymeru klesá rychlost rozpadu pěny a zároveň klesá rychlost jejího odvodňování (Obr.3.5). Koncentrační řada roztoku polymeru byla zvolena 1,2 a 5 %. S rostoucím obsahem PVAL rychlost odvodňování pěny klesá. Nicméně zajímavý trend nastává při koncentraci polymeru 2 %, kdy dochází nejprve ke zvýšení stability pěny. V okamžiku začátku rozpadu pěny je její další destrukce velice rychlá. Grafické závislosti jsou uvedeny v příloze (Obr.4.14–4.21).

Pěna se stabilizátorem CTAB vycházela z patentu.[163] V tomto případě byl anionaktivní tenzid SCHM a stabilizátorem kationaktivní tenzid CTAB. Složení napěňovaného roztoku vycházelo přímo z patentu. Pěna připravená z roztoku CTAB je v literatuře používána jako standard pro porovnávání stability ostatních tenzidů pro svoji stabilitu delší než 250 min.[159] Vysoká stabilita je způsobena velkou tloušťkou vodného filmu stěn pórů.[165] Vizualní porovnání stability pěny mezi tenzidem SCHM a SCHM + CTAB je uvedeno v příloze na obrázcích (Obr.4.19 a 4.20).



Obr. 3.5: Efekt 5% roztoku PVAI o různých M_w na stabilitu pěny FOAM GA 285

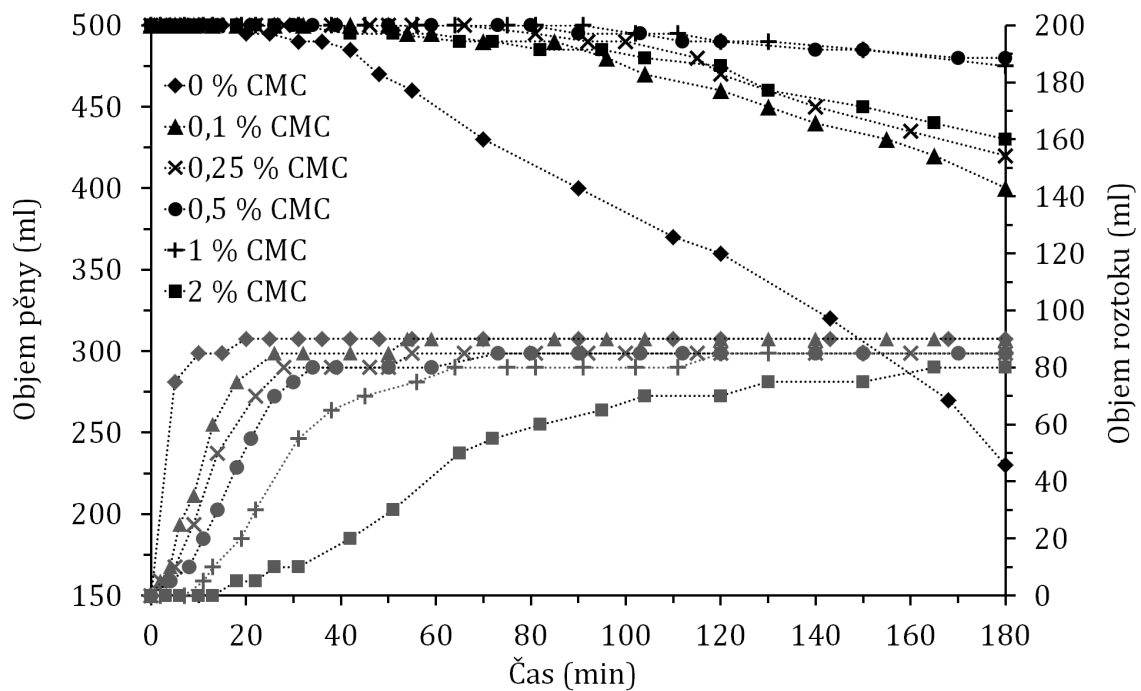
Stabilizace pěny FOAM GA 285 pomocí CMC

Vliv různých přísadků CMC na stabilitu pěny je uveden v grafu (Obr.3.6). Již 0,1% přísadku CMC výrazně zvyšuje stabilitu pěny. Stabilita pěny roste až do přísadku 0,5 % CMC, vyšší přísadky pěnu destabilizují.

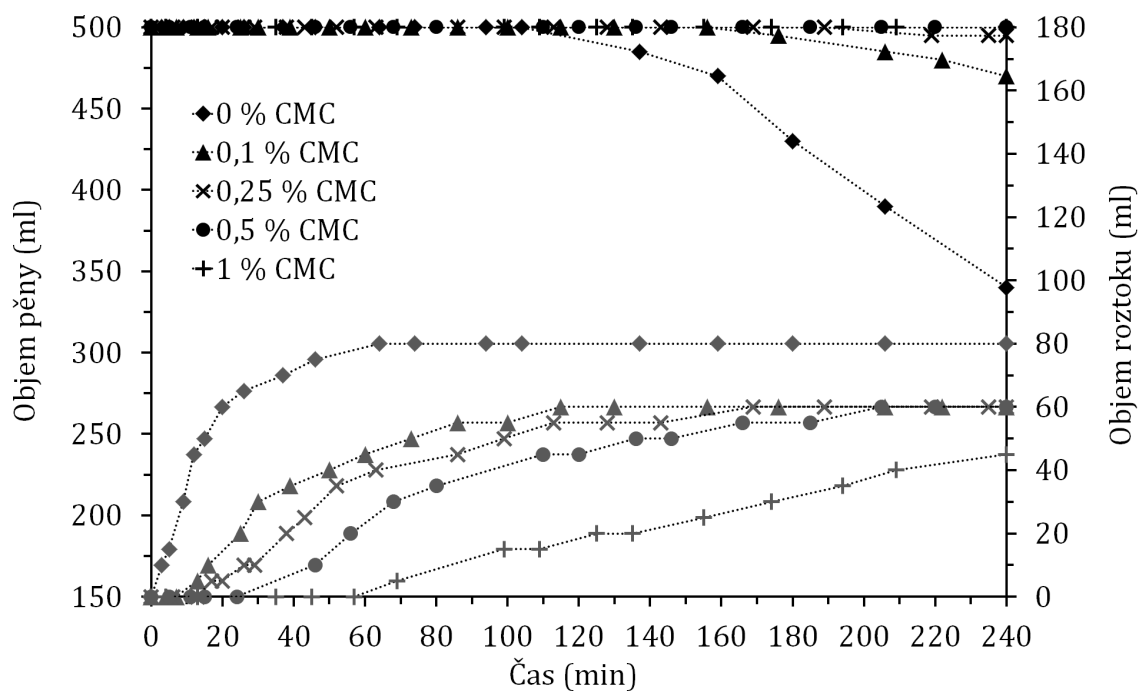
Stabilizace pěny pomocí CMC je efektivní. Na základně měření stability pěny se jeví jako nevhodnější přísadku CMC 0,25 %, nicméně se jedná o aditivum žáro-betonů s výrazným retardačním účinkem na hydrataci CAC.[166][167] Pro návržení optimálního přísadku CMC je nezbytná analýza vlivu CMC na tuhnutí CAC, jejíž výsledky jsou uvedeny v kapitole 3.3.1.

Stabilizace pěny SCHM pomocí CMC

Stabilita pěny je s tenzidem SCHM vysoká již od minimálních koncentrací CMC (Obr.3.7). Pěna s koncentrací CMC 0,1 % byla stabilní do 180 min, pak docházelo k pozvolnému rozpadu. Odvodňování vodného filmu bylo zpomaleno. Při porovnání stabilizace pěny s tenzidem BASF můžeme konstatovat, že stabilizační efekt CMC je stejný pro oba tenzidy.



Obr. 3.6: Vliv přidavku CMC na stabilitu pěny s tenzidem FOAM GA 285



Obr. 3.7: Vliv přidavku CMC na stabilitu pěny s tenzidem SCHM

3.3 Vliv komponent žárobetonu na hydrataci CAC

Tuhnutí pojiva v žárobetonu musí mít takovou rychlost, aby umožnilo zamíchání a odlití směsi s dostatečnou časovou rezervou (min 15 min). Na druhou stranu musí začít tuhnout dříve než se stane pěna nestabilní a projeví se její stárnutí.

Množství tenzidů je vztažené na množství suché složky, v tomto případě cementu. Hydratace za neizotermních podmínek je velmi ovlivněna teplotou. Měření bylo prováděno při teplotě 25 °C, která je velmi podobná laboratorním podmínkám. Pro nízký obsah cementu je nepravděpodobné, že by docházelo k výraznému zvýšení teploty ŽB během hydratace, tedy ovlivnění hydratace teplotou.[168] Nicméně pro hlinitanový cement je zajímavé, že v oblasti okolo 28 °C dochází ke zpomalení hydratace.[42][169][170] Za teplot nižších než 25 °C je hydratace mírně urychlována vlivem precipitace nízkoteplotních hydrátů.[171] Zároveň zatuhlý žárobeton dosahuje vyšších pevností.[172] Lze předpokládat pouze malé odchylky hydratace za izotermních podmínek proti reálným podmínkám v žárobetonu.

3.3.1 Tenzidy, plastifikátory a stabilizátory

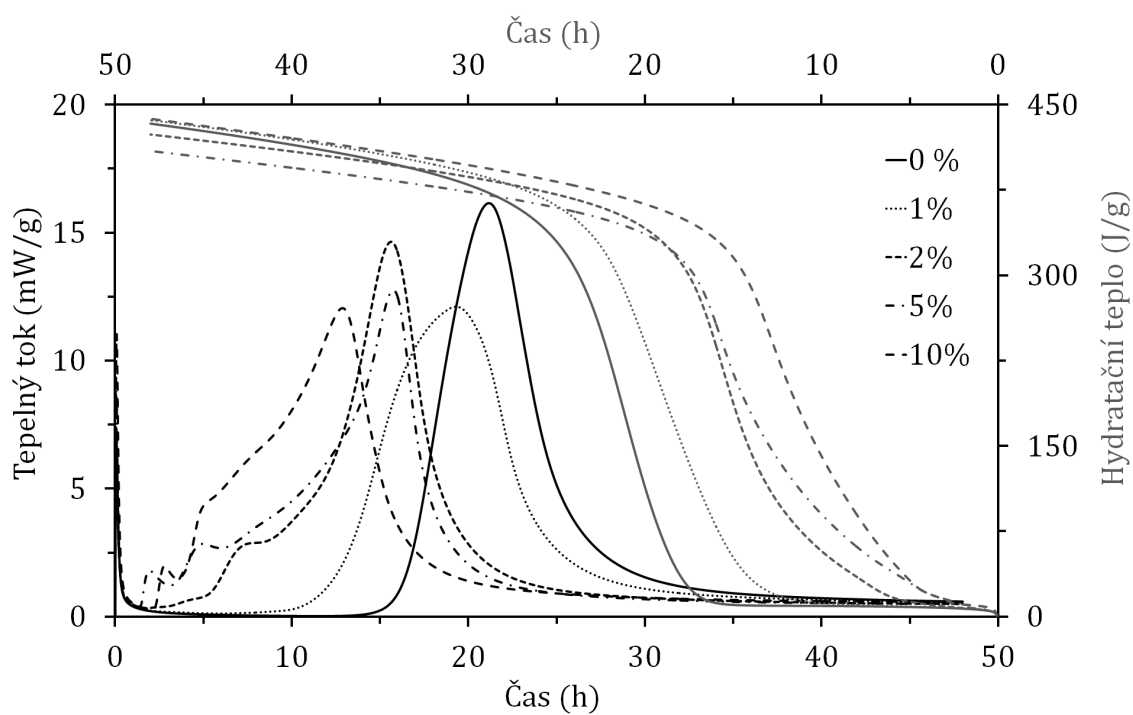
Tenzid BASF - FOAM GA 285

Výsledky kalorimetrického měření jsou uvedeny v grafu² (Obr.3.8). Tenzid FOAM GA 285 zkracuje indukční periodu CAC. Urychlující trend, vysvětlený dokonalejším smáčením částic, byl pozorován i pro portlandský cement.[173] K nejvýraznějšímu zkrácení indukční periody došlo mezi přídatkem tenzidu 1 a 2 % a to z 11 h na 2,5 h. Při přídatku 5 a více % tenzidu došlo ke zkrácení indukční periody přibližně na 2 h. Od přídatku tenzidu 2 % lze pozorovat na počátku hlavního hydratačního píku nové píky. Tyto píky zřejmě souvisejí s tvorbou fáze, která je nukleačním činidlem pro hydráty hlinitanového cementu. Tyto píky jsou způsobeny tenzidem, dokazuje to výrazný trend viditelný se zvyšujícím se obsahem tenzidu. Nicméně pro tuto aplikaci není důležité jaký reakční produkt tyto píky charakterizuje a jejich popis může být předmětem dalšího studia. Celkové hydratační teplo po 48 h hydratace všech vzorků dosáhlo hodnot v rozsahu 407–435 J·g⁻¹ a lze konstatovat, že tenzid FOAM GA 285 nemá vliv na kvantitativní průběh hydratace.

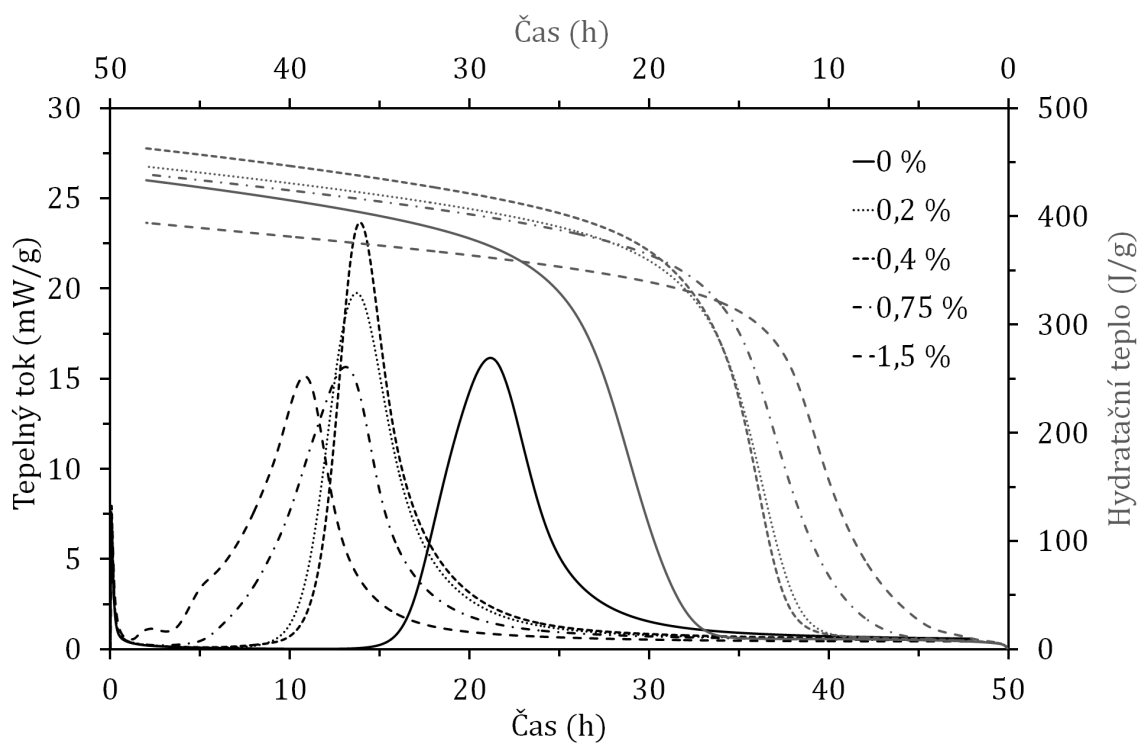
Tenzid Schäumungsmittel W 53

Tenzid SCHM zkracuje indukční periodu CAC Secar 71 (Obr.3.9). Při koncentraci 0,2–0,4 % zkrátí indukční periodu z 15 h (CAC bez tenzidu) na 8 h. Ovšem dochází

²Grafy jsou koncipovány podobně jako v případě stability pěny (kapitola 3.2.1). Nicméně šedé křivky přísluší vedlejší ose x (osa nahoře) a y. Pozor! Pro přehlednost má v některých grafech vedlejší osa obrácené hodnoty.



Obr. 3.8: Ovlivnění hydratace CAC tenzidem FOAM GA 285



Obr. 3.9: Ovlivnění hydratace CAC tenzidem SCHM

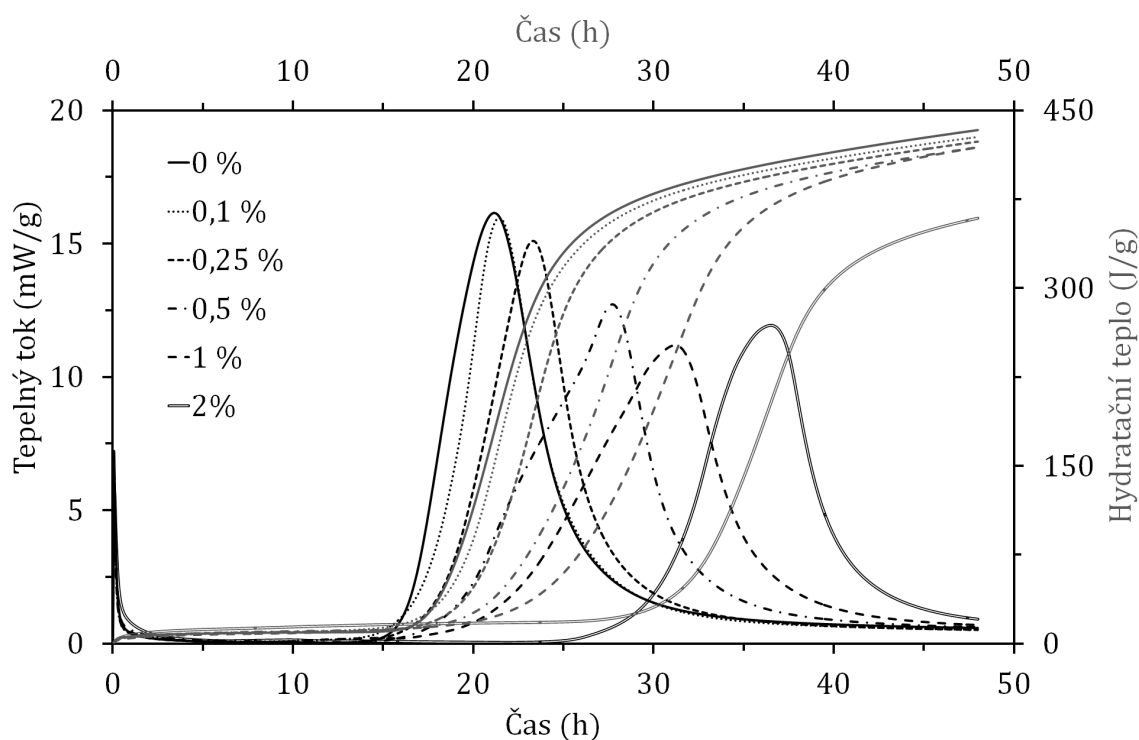
ke zvýšení maxima tepelného toku hlavního hydratačního píku a zároveň ke snížení jeho šířky. Hydratace probíhá rychleji po kratší dobu proti referenčnímu vzorku (vzorek bez tenzidu). Vyšší přídatky tenzidu SCHM dále zkracují indukční periodu (vzorek s 1,5 % SCHM na < 2 h) a zároveň dochází k postupnému poklesu a rozšíření hlavních hydratačních píků. Celkové hydratační teplo se s přídatkem tenzidu do 0,4 % SCHM zvyšuje o 6,7 %. S dalším přídatkem tenzidu dochází k jeho poklesu až o 9 % při srovnání s referenčním vzorkem. Jako v předchozím případě to může být způsobeno lepším smáčením zrn cementu, tvorbou poréznějších hydratačních produktů, které by usnadňovali difúzi vody k nezhydratovaným zrnům cementu nebo se tenzid účastní hydratačních reakcí. S nejvyšším přídatkem SCHM se na počátku hlavního hydratačního píku objevuje dvojpík stejně jako v případě tenzidu FOAM GA 285.

Při porovnání vlivu obou tenzidů na hydrataci CAC můžeme pozorovat podobnost ve zkracování indukční periody. Nicméně žádný přídatek tenzidu FOAM GA 285 nezvýšil hodnotu tepelného toku ani hodnotu celkového hydratačního tepla. Pouze v případě 10 % přídatku tenzidu došlo k vyrovnání hodnoty celkového hydratačního tepla s referenčním vzorkem. Zatímco tenzid SCHM v přídavicích 0,2 a 0,4 % zvýšil hodnotu tepelného toku i celkového hydratačního tepla.

Použité tenzidy v žárobetonu hydrataci hlinitanového cementu Secar 71 urychlují, nicméně ani v nejvyšších přídavicích tenzidů nedošlo ke zkrácení indukční periody pod 15 min, která by neumožňovala přípravu a odlití žárobetonu. Při nejvyšších SCHM i FOAM GA 285 je indukční perioda velice zkrácena a je nutné ověřit zda ostatní složky žárobetonu nezpůsobí další zkrácení nebo prodloužení indukční periody, které by zmenožnilo přípravu lehčeného žárobetonu.

Stabilizátor pěny karboxymethylcelulosa

Stabilizátor pěny CMC ovlivňuje hydrataci velmi výrazně. Naměřená data jsou uvedena na obrázku (Obr.3.10). Jakýkoliv přídatek CMC výrazně zpomaluje hydrataci. Přídatek $\leq 0,1$ % zkracuje délku indukční periody, což může být dáno dispergačními vlastnostmi CMC, tedy lepším smáčením zrn cementu.[166] U vyšších přídavek již převládá retardační efekt CMC, proto dochází k prodlužování indukční periody CAC. Vývoj celkového hydratačního tepla je snížen o zpoždění hydratace. Jelikož se jedná o barierový efekt, který se v čase nemění, tak všechny vzorky po určitém čase dosáhnou stejné hodnoty celkového hydratačního tepla, jako referenční materiál. Mimo stabilizátor pěny je tuto látku možné využít jako zpomalovač tuhnutí.



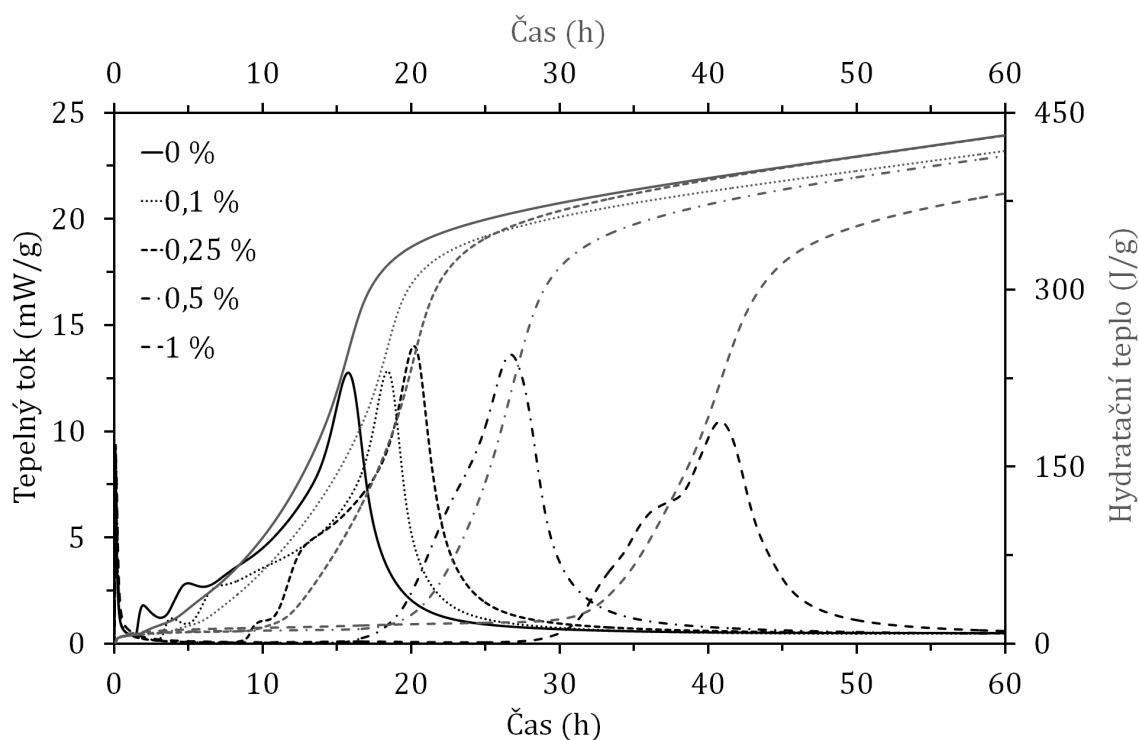
Obr. 3.10: Ovlivnění hydratace CAC stabilizátorem CMC

Stabilizátory pěny CTAB a PVAI

Kalorimetrické křivky stabilizátoru pěny CTAB jsou uvedeny v příloze na obrázku (Obr.4.22). S přidavkem stabilizátoru dochází ke zkracování indukční periody CAC. Celkové hydratační teplo se s přidavkem mírně zvyšuje a indukční perioda zkracuje. Nicméně z celkového pohledu je vliv tohoto stabilizátoru na hydrataci CAC minimální. Polyvinylalkohol bez výrazného vlivu M_w zkracuje indukční periodu, ale způsobuje pozvolnější průběh hydratace. Data jsou uvedeny v příloze na obrázku (Obr.4.23–4.24).

Směs FOAM GA 285 a CMC

Byl testován vliv 5% přidavku tenzidu FOAM GA 285 na zpomalení hydratace CAC se stabilizátorem CMC. Výsledky uvedené na obrázku (Obr.3.11) říkají, že tenzid FOAM GA 285 redukuje absolutní hodnotu retardačního efektu CMC. Retardační efekt mezi jednotlivými přidavky CMC se výrazně zvýšil a dochází i k prodlužování indukční periody. Přídavek 0,1 % CMC v čistém cementu zpožďuje maximum hlavního hydratačního píku o 0,5 h. Pokud systém obsahuje 5 % FOAM GA 285 dochází při stejném přidavku CMC ke zpoždění o 3 h. Obecně lze pozorovat, že s tímto tenzidem se zvyšuje retardační efekt CMC v měřeném rozsahu koncentrací. Bez tenzidu je mezi vzorkem s 0 % a 1 % CMC zpomalení hydratace o 15 h. V přítomnosti 5 %



Obr. 3.11: Ovlivnění hydratace CAC stabil. CMC s 5 % tenzidu FOAM GA 285

tenzidu zpomalení hydratace mezi těmito vzorky činí 27 h. Dvojpík na počátku hlavního hydratačního píku se vlivem CMC postupně posouvá blíže k maximum hlavního hydratačního píku. Tento pík je nejméně výrazný v případě 0,5 % přídavku CMC.

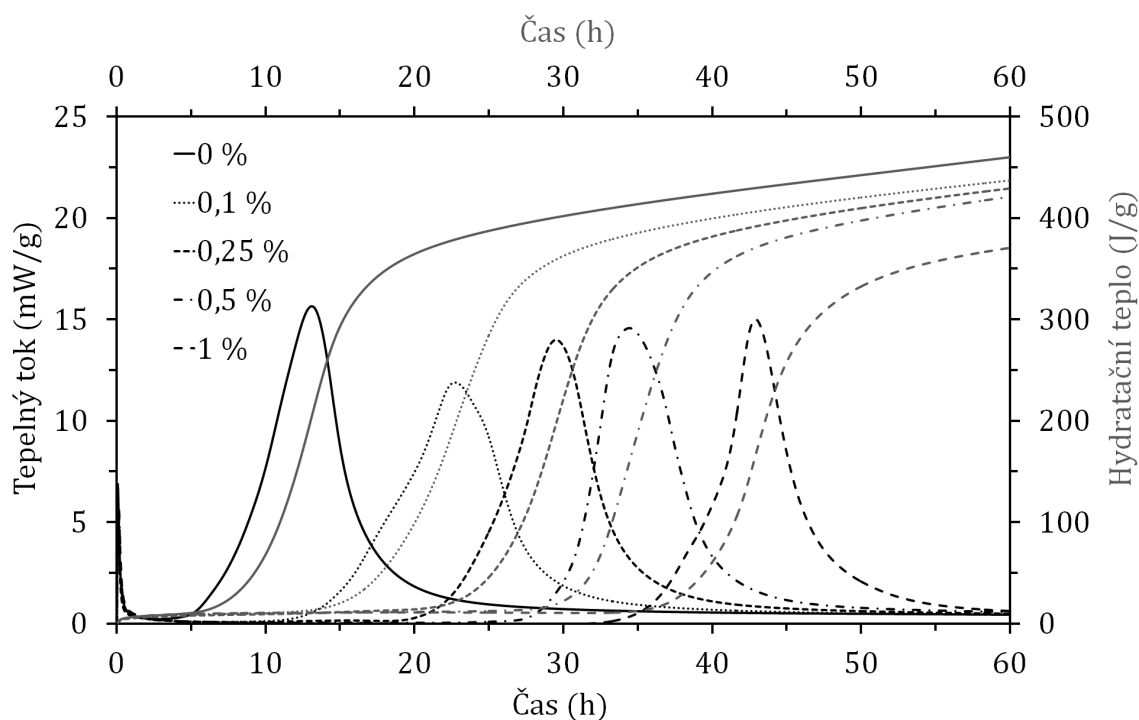
Do přídavku 0,5 % CMC nebyl pozorován výrazný pokles hydratačního tepla. Ten nastal až v případě 1 % roztoku. Trend velmi podobný čistému systému CAC–CMC, proto můžeme konstatovat, že tenzid v tomto případě má na celkové hydratační teplo zanedbatelný vliv.

Směs SCHM a CMC

Byl testován vliv 0,75 % tenzidu SCHM na zpomalení hydratace CAC stabilizátorem CMC. Výsledky uvedené na obrázku (Obr.3.12) říkají, že jakýkoliv přídavek CMC ruší urychlující účinek tenzidu SCHM. Dokonce přídavky > 0,1 % CMC vykazují větší retardační efekt než u čistého systému CAC – CMC.

Lze pozorovat, že jakýkoliv přídavek CMC snižuje celkové hydratační teplo tohoto systému více než v případě čistého systému CAC – CMC.

Na základě kalorimetrického měření lze konstatovat, že použití systému CAC – SCHM – CMC v žárobetonech je pro výraznou retardaci hydratace CAC nevhodné.



Obr. 3.12: Ovlivnění hydratace CAC stabilizátorem CMC a 0,75 % tenzidu SCHM

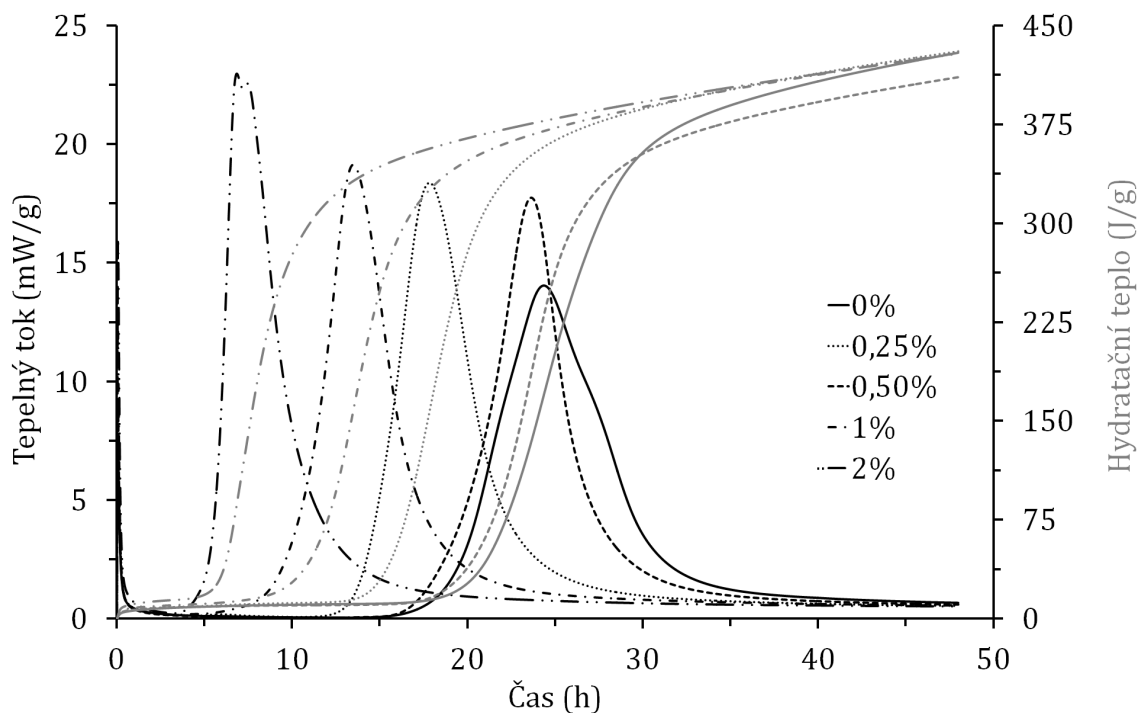
Superplastifikátor Chrysofluid CE40W

Superplastifikátor má na CAC urychlující efekt (Obr.3.13). Ovšem byla pozorována anomálie při přidavku 0,5 % SP, kdy dochází k menšímu urychlení hydratace než v případě vzorku s 0,25 % SP. Pro vyloučení případné chyby bylo měření zopakováno a výsledek byl stejný. Stejný trend byl pozorován i u jiných hlinitanových cementů se 70% obsahem Al_2O_3 (v příloze Obr.4.25 a 4.26). Odlišné chování bylo také pozorováno na hodnotě celkového hydratačního tepla. Vzorek s 0,5 % SP dosáhl po 48 h o 5 % nižšího hydratačního tepla proti ostatním vzorkům, které dosahovaly stejných hodnot hydratačních tepel. Ovšem z těchto výsledků je patrné, že trendy jsou stejné, ale absolutní urychlení se liší dle výrobce a typu cementu.

3.3.2 Matrix

Vliv kaolinu sedlec Ia na hydrataci CAC

Hydratující CAC velice ovlivňuje kaolin sedlec Ia. Výsledky izotermické kalorimetrie jsou uvedeny v grafu (Obr.3.14). Vzorek s obsahem 40 % kaolinu urychlil maximum hlavního hydratačního píku o 18,5 h. Vzorek s obsahem kaolinu 60 % maximum urychlil o 20 h. Při obsahu kaolinu 80 % došlo zcela k vymizení indukční periody CAC. Podobně výrazné urychlení hydratace hlinitanového cementu bylo pozorováno



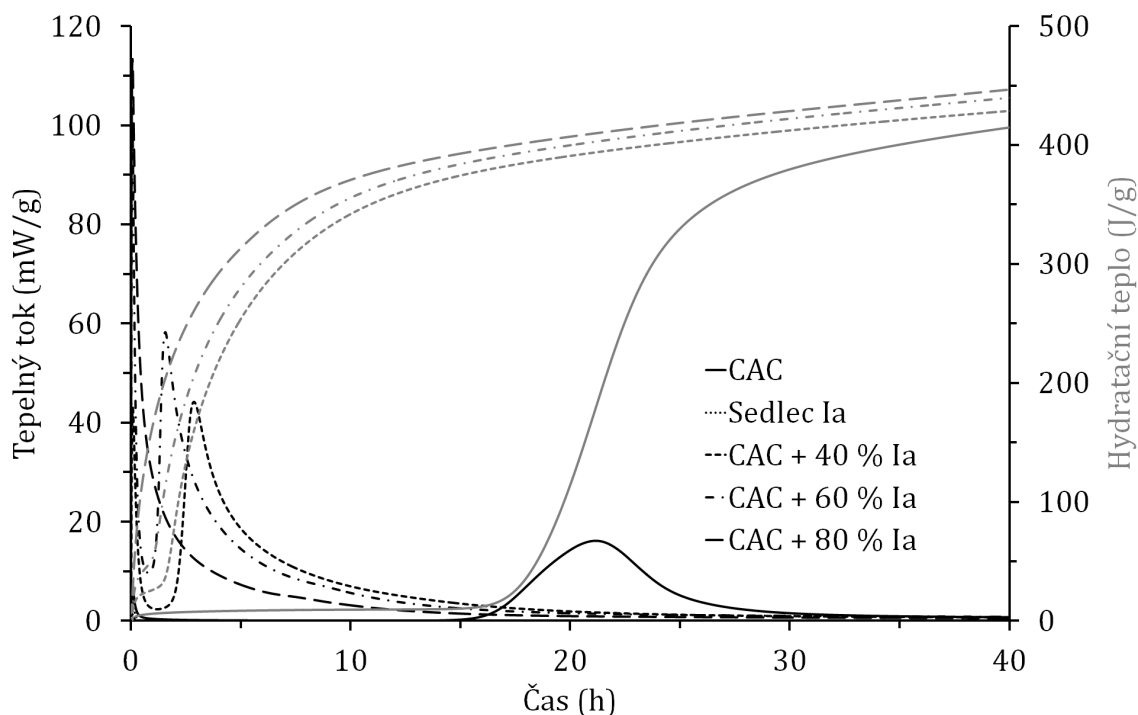
Obr. 3.13: Vliv CE40W na hydrataci CAC

v případě přídavku uhlíkových vláken[174], které by se daly považovat svým tvarem za vzdáleně podobné lamelám kaolinitu.

Kaolin zvýšil celkové hydratační teplo cementu při nejvyšším přídavku o 6,5 %. Toto zvýšení je pravděpodobně způsobeno vyšší rychlostí hydratace, za měřený čas dospěla hydratace do vyššího stupně. Lze předpokládat, že po dlouhé době hydratace by došlo k vyrovnání hodnot celkového hydratačního tepla u všech vzorků. Můžeme konstatovat, že kaolin se hydratace jako takové neúčastní a výrazné urychlení hydratace je dáno fyzikální podstatou. Lamelární struktura kaolinitu a velmi malé částice v systému fungují jako nukleační centrum pro precipitaci hydrátů CAC. Nejspíše se jedná o hrany a rohy lamel, protože u jiného měřeného materiálu s absencí lamelární struktury nebylo pozorováno urychlení hydratace za vymizení indukční periody. Literatura uvádí, že s rostoucí jemností inertních částic dochází k urychlování hydratace CAC, vzniká tzv. „filler efekt“.[175]

Vliv metakaolinu I – META4 na hydrataci CAC

Metakaolin I – META4 má urychlující vliv na hydrataci CAC (Obr.3.15). Nicméně není tak výrazný jako v případě kaolinitu. Vzorek s obsahem metakaolinu 40 % urychlil hydrataci o 18 h při srovnání s hydratací čistého CAC. U vzorků s vyšším obsahem metakaolinu byla hydratace ještě více urychlena, nicméně kalorimetrická křivka



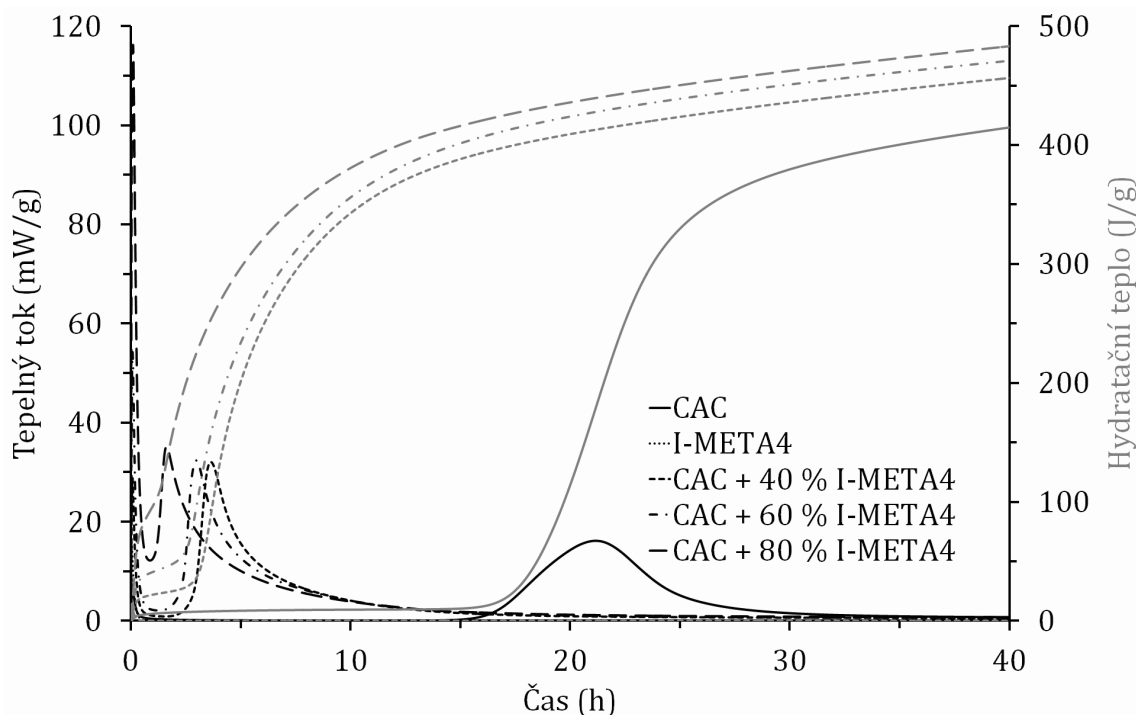
Obr. 3.14: Vliv kaolinu na průběh hydratace CAC

vzorku s obsahem metakaolinu 80 % obsahuje indukční periodu. Je možné, že s vyššími přídávky metakaolinu by indukční perioda CAC zcela vymizela.

S rostoucím obsahem metakaolinu dochází k nárůstu celkového hydratačního tepla. Tento nárůst je 9,6–16,2 %. V případě metakaolinu je tento nárůst vyšší než v případě kaolinu. Metakaolin se může vlivem jeho amorfni povahy částečně účastnit hydratace CAC.[176][177][178]

Vliv křemičitého úletu

Mikrosilika hydrataci Secaru 71 ve všech případech urychluje, jak je uvedeno v grafu (Obr.3.16). Ovšem do 40 % se jedná o urychlení bez změny mechanismu, protože hydratační pík cementu nastává dříve a jeho tvar je přibližně shodný s píkem čistého cementu. Pouze vlivem urychlení dosahuje pík vyšší hodnoty tepelného toku, ale zase je užší. Nicméně z celkového hydratačního tepla, které je u těchto vzorků vyšší můžeme usuzovat, že se mikrosilika hydratace cementu účastní. Jelikož s rostoucím obsahem mikrosiliky celkové hydratační teplo klesá, je zřejmé, že se jedná o děj spojený s obsahem cementu. Vzorek s obsahem 20 % mikrosiliky dosáhl celkového hydratačního tepla $524 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, tedy o 19 % více než v případě vzorku bez mikrosiliky. Vzorek s 60% obsahem mikrosiliky další výrazné urychlení nezpůsobil a je zřejmě určitým přechodem k hydrataci vzorku s 80 % mikrosiliky. Při tomto obsahu došlo k vytvoření dvojpíku, který říká, ukazuje na změnu mechanismu hydratace. V rámci



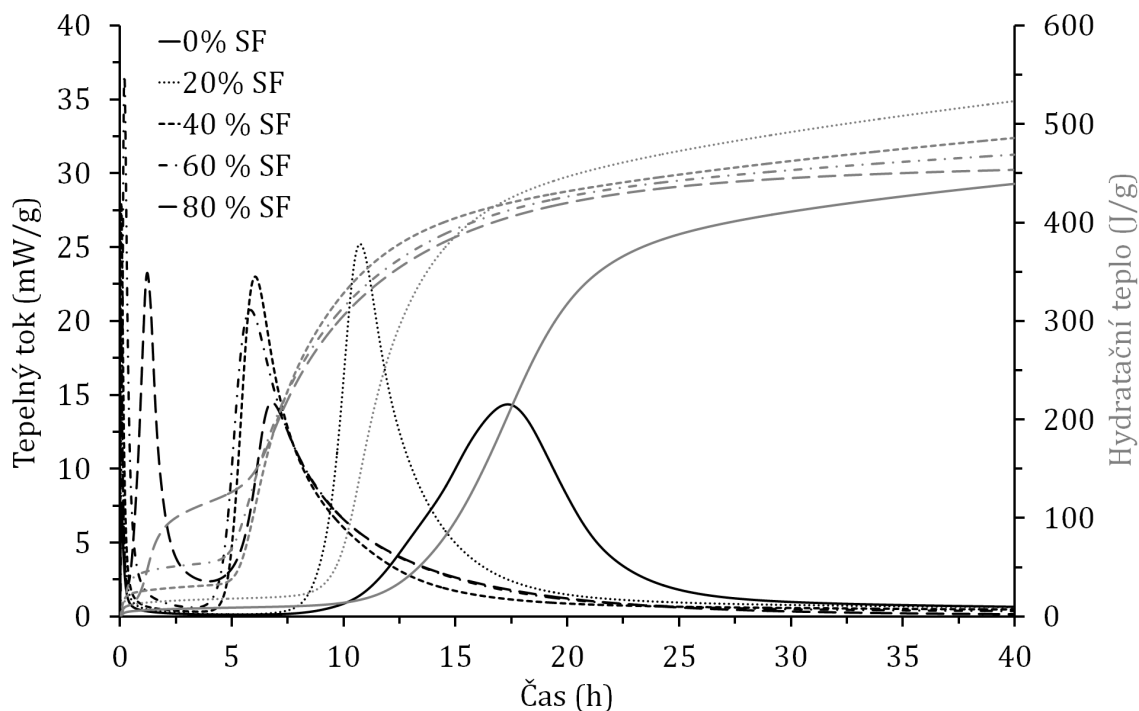
Obr. 3.15: Vliv metakaolinu I – META 4 na průběh hydratace CAC

prvního píku byla uvolněna přibližně třetina hydratačního tepla, které by mělo být dostatečné pro fixaci pěnové struktury, která zamezí stárnutí pěny.

Rivas a kol. prováděli analýzu hydratačních produktů CAC s různým obsahem mikrosiliky a došli k závěru, že za zvýšené teploty je hlavním krystalickým produktem $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$ (kde $0 \leq 3-x \leq 0,334$) a gibbsit. Dále byly detekovány amorfní hydráty $\text{Al}(\text{OH})_3$ jako $\text{Al}(\text{OH})_x$, C-S-H a C-A-S-H.[180]

Vliv mikrosiliky na hydrataci CAC byl také pozorován pomocí TG – DTA analýzy. V případě kaolinového žárobetonu (10 % cementu) došlo k hmotnostnímu úbytku 1,5 % v teplotním rozsahu 150–300 °C, ale v případě žárobetonu s mikrosilikou (8,4 % cementu) došlo k hmotnostnímu úbytku 2,1 %. Došlo ke vzniku většího množství hydrátů než v případě kaolinového žárobetonu. Data TG – DTA analýzy kaolinového ŽB jsou součástí kapitoly 3.8.

Změna mechanismu hydratace při obsahu 80 % mikrosiliky byla potvrzena pomocí in-situ XRD analýzy. Difraktogram je uveden na obrázku (Obr.3.17) a zobrazuje vývoj hydratačního produktu C_2AH_8 v čase. V čase 0,5 h (první sken) nebyla fáze detekována. První detekce byla po 1 h hydratace a množství této fáze narůstalo až do 7 h, kde dosáhlo maxima. Od tohoto okamžiku nastal pokles množství této fáze až do 16 h, kdy nebyla téměř detekována. Proti kalorimetrii měření neprobíhalo za izotermních podmínek a je pravděpodobné, že probíhalo za mírně vyšší teploty než 25 °C (podmínky v kalorimetru) a tím mohlo dojít k určitému zpoma-

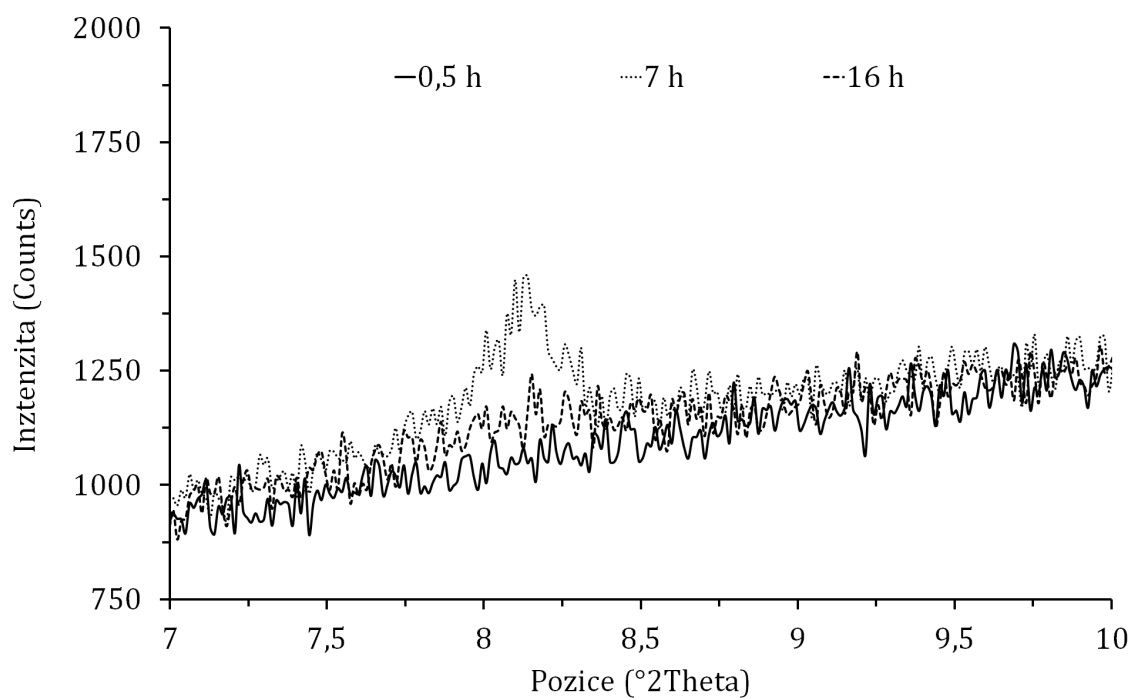


Obr. 3.16: Vliv křemičitého úletu na hydrataci CAC

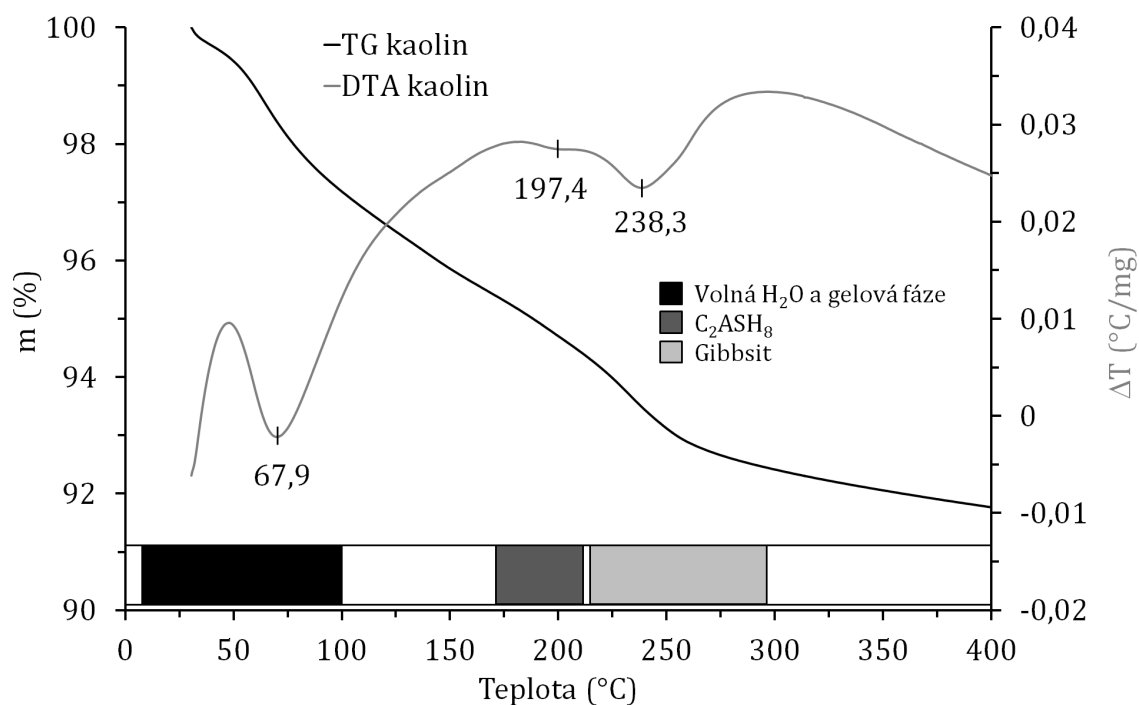
lení hydratace CAC.[169] Nicméně při porovnání kalorimetrie s XRD analýzou je zřejmé, že druhý kalorimetrický pík souvisí s tvorbou fáze C_2AH_8 a třetí pík s jejím zreagováním s mikrosilikou. Jelikož v systému nebyl detekován jiný krystalický hydratační produkt, je pravděpodobné, že došlo k tvorbě amorfního hydratačního produktu C_2ASH_8 na úkor fáze C_2AH_8 . Tento produkt potvrzuje i TG – DTA analýza (Obr.3.18). Na DTA křivce lze do 400 °C pozorovat tři endotermní píky. První při 67,9 °C, který odpovídá gelovým hydrátům CAC a volné vodě. Druhý pík při teplotě 197,4 °C, který odpovídá C_2ASH_8 . Poslední, čtvrtý pík při teplotě 238,3 °C, přísluší rozkladu gibbsitu.[179] Teplota během měření byla nižší než 30 °C a proto je vznik fáze C_3AH_6 nepravděpodobný a také tento produkt nebyl detekován.[180]

Vliv reaktivní aluminu

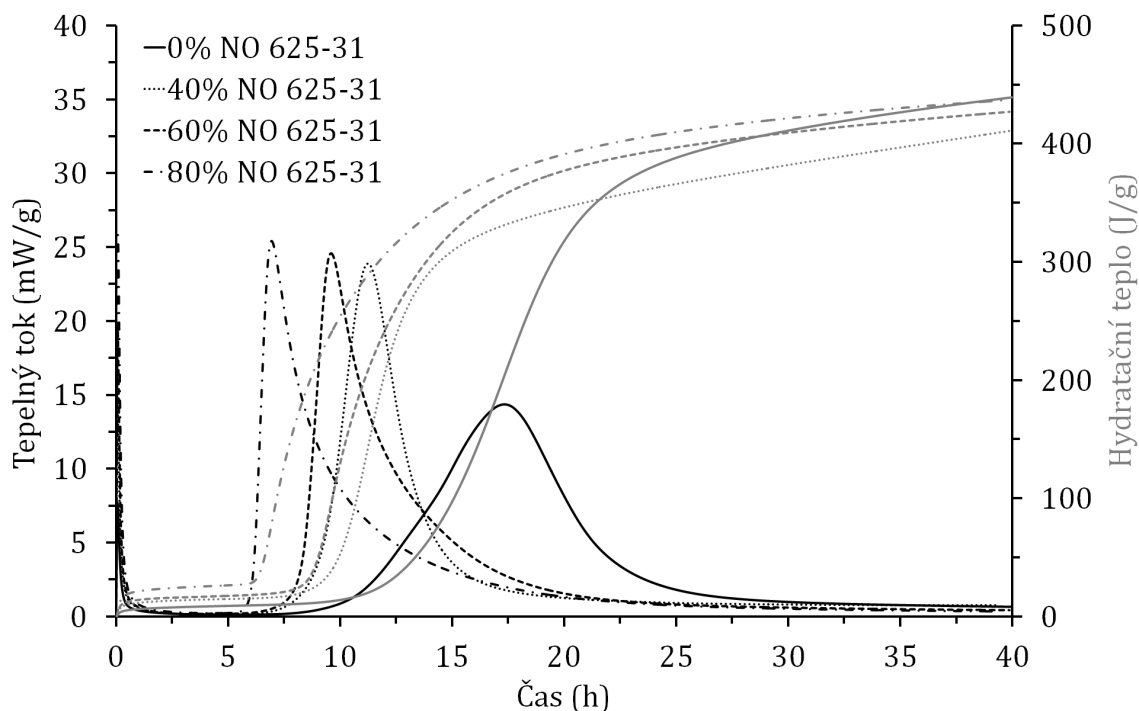
Pro svůj největší měrný povrch zajišťující vyšší reaktivitu, byla ze všech zkoušených alumin vybrána reaktivní alumina NO 625–31. Nicméně kalorimetrie (Obr.3.19) ukázala, že alumina má urychlující vliv, který výrazně nezkracuje indukční periodu, ale výrazně zvyšuje hodnotu směrnice v akcelerační oblasti hlavního hydratačního píku. Toto chování se opět připisuje „fillerefektu“ (kamenivu u betonů).[175] Celkové hydratační teplo se u jednotlivých vzorků výrazně nelišilo od hodnoty čistého cementu. K podobným výsledkům (tj. urychlující trend) hydratace CAC s Al_2O_3



Obr. 3.17: Fázové složení hydratačních produktů CAC + SF v čase



Obr. 3.18: DTA analýza CAC + 80 % SF po 24 h zrání



Obr. 3.19: Vliv reaktivní aluminu NO 625–31 na hydrataci CAC

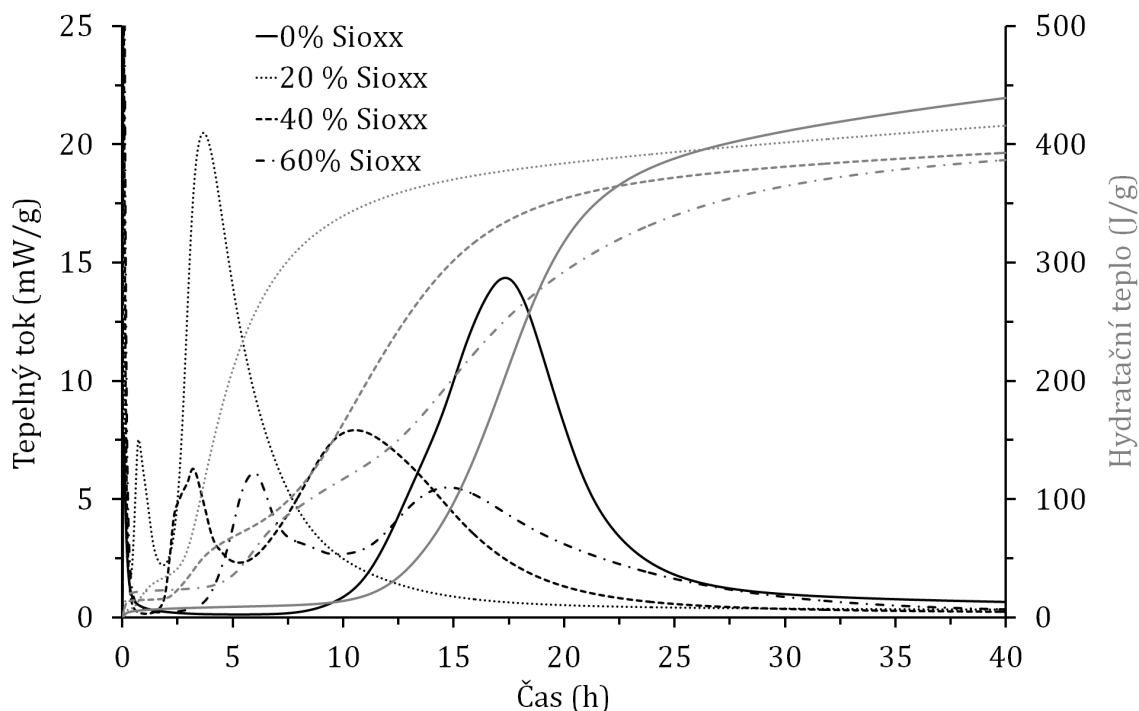
dospěl i Oliveira a Sawków.[47][181] Möhmel studoval vliv zbytkového Na_2O v alumině na urychlení hydratace CAC a zjistil, že na urychlování hydratace má primární vliv měrný povrch aluminu a vliv Na_2O je až dodatečný.[182] Jemně mletá alumina za zvýšené teploty podporuje vznik fáze C_2AH_8 a brání její transformaci na C_3AH_6 , ale hydratace jako takové se neúčastní (v příloze Obr.4.27).[183]

Vliv přísady SIOXX a SIOXX_{QUICK}

Přísady SIOXX a SIOXX_{QUICK} byly testovány v rámci obsahů 0–60 % jelikož se jedná o aditiva, vyšší obsahy nebyly testovány.

Přísada Sioxx při obsahu 20 % výrazně urychluje hydrataci Secaru 71. Dochází ke zkrácení indukční periody z 10 h na 30 min. Se zvyšujícím se obsahem přísady dochází k prodlužování indukční periody. Vzhled kalorimetrických křivek je přibližně podobný vzorku mikrosiliky s obsahem 80 %. Na základě XRF a XRD analýzy se jedná o směs mikrosiliky a aluminu. Ovšem zpomalující trend nebyl v rámci jednotlivých komponent pozorován. Je tedy pravděpodobné, že ke zpomalení hydratace přispívají dispergační aditiva, které přísada dle technického listu obsahuje. S rostoucím obsahem přísady Sioxx dochází ke snižování celkového hydratačního tepla až o 10 % v případě vzorku s 60 % SIOXXu.

Přísada SIOXX_{QUICK} se používá jako regulátor tuhnutí žárobetonů obsahujících mikrosiliky. To je dáno obsahem fáze C_3S , která bude zvyšovat koncentraci



Obr. 3.20: Vliv SIOXX na hydrataci CAC

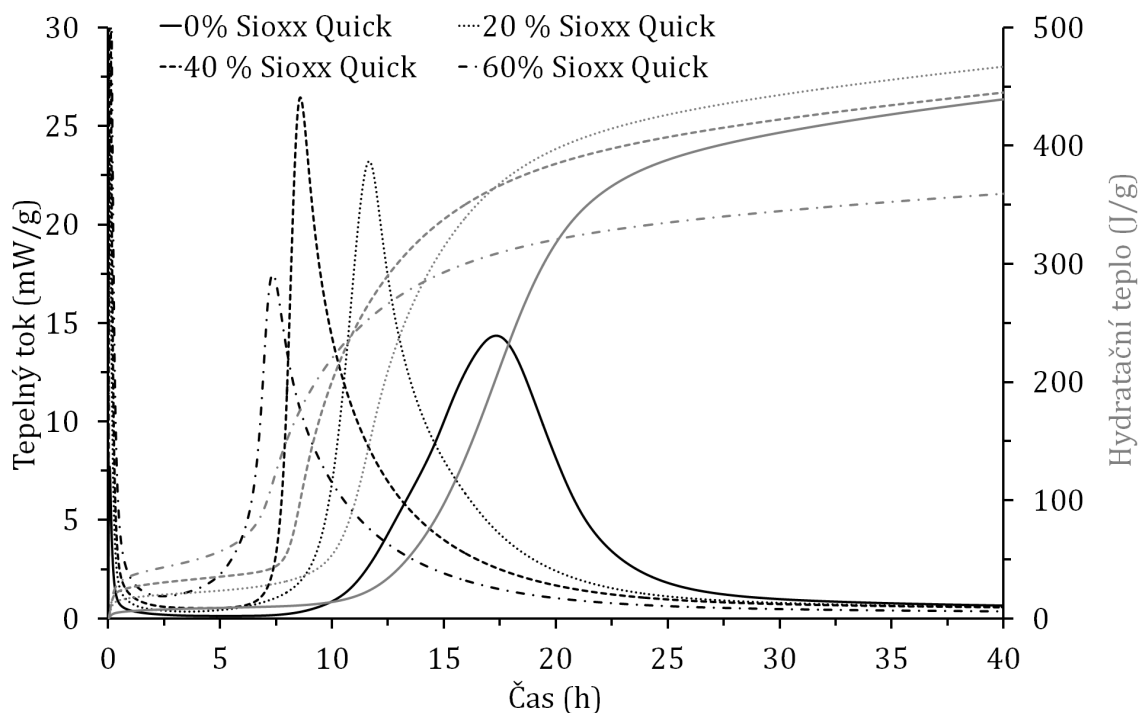
Ca^{2+} iontů v roztoku, reagovat s mikrosilikou za vzniku hydrátů C–S–H a s CAC za vzniku C–A–S–H.[184][185][186][187]

Průběh hydratace této přísady je velmi podobná hydrataci mikrosiliky (Obr.3.21). V případě 60% obsahu dochází k výraznějšímu poklesu celkového hydratačního tepla. Tvar hlavního hydratačního píku je také změněný a může se jednat o stav, kdy právě dochází ke změně mechanismu hydratace. Jedná se o přísadu, kdy její obsah nebude v žárobetonu nikdy převyšovat obsah CAC, tedy není nutné řešit hydrataci při obsahích nad 60 %.

3.3.3 Ostřivo

Vliv ostřiva zlom 0–1 na hydrataci CAC

Zlom 0–1 má z testovaných práškových materiálů na hydrataci CAC nejmenší vliv (Obr.3.22). Jedná se o inertní hrubý materiál obsahující méně hran a rohů, které mohou působit jako nukleační centra pro precipitaci hydrátů. Zvyšující se obsah zlomu 0–1 o 20 % urychluje maximum hlavního hydratačního píku konstantně o 4 h. V případě vzorku CAC bez a se 40 % zlomu 0–1 je tento posun 5 h. Vzorek s 80 % zlomu 0–1 vykazuje po ukončení indukční periody velmi výrazný nárůst rychlosti hydratace. Podobný jev je pozorován v případě „filler efektu“ a se zvyšující se jemností mletí CAC, při které ovšem dochází k prodlužování indukční periody.[188]



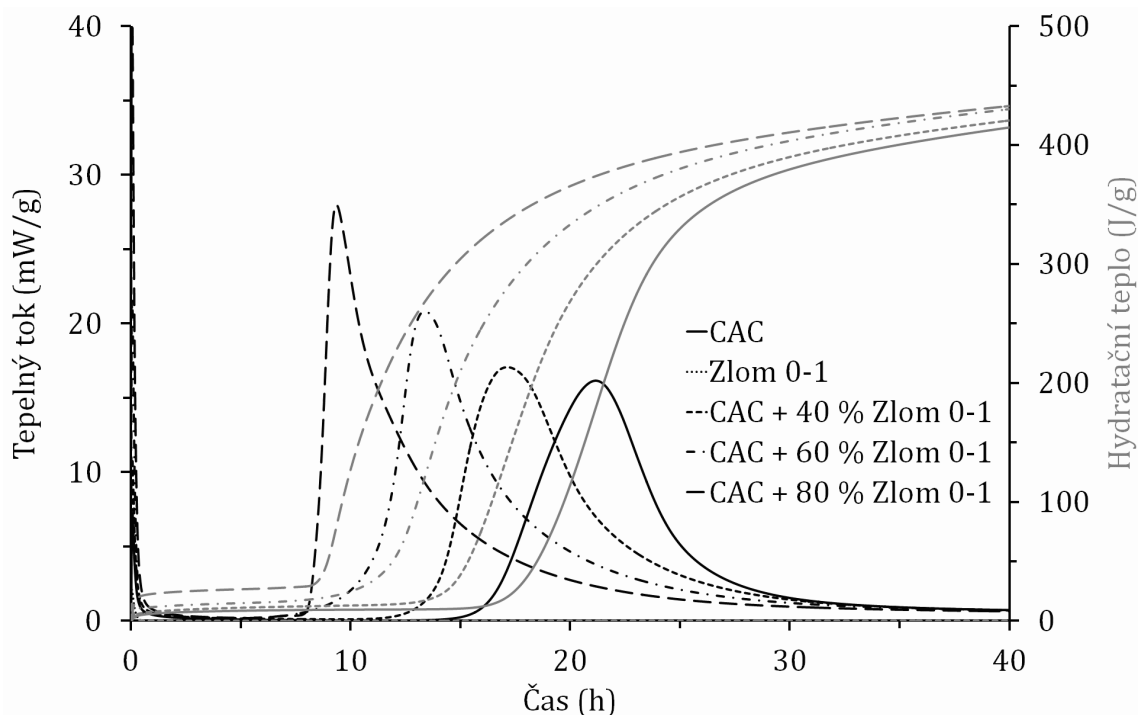
Obr. 3.21: Vliv SIOXX_{QUICK} na hydrataci CAC

Celkové hydratační teplo je u všech vzorků podobné, tudíž lze předpokládat, že se zlom 0–1 hydratace CAC chemicky neúčastní.

3.4 Kaolinový ŽB lehčený pěnou

3.4.1 Pojivo žárobetonu

Pojivem ŽB byl CAC s obsahem Al_2O_3 70 % (Secar 71). Pěna byla vytvořena z 5% roztoku tenzidu FOAM GA 285. Cílem bylo dosáhnout co nejmenšího množství CaO ve vypáleném ŽB, tedy co nejnížší obsah CAC. Kaolin i přes ztekucení obsahuje značné množství reologické vody. Pro fixaci pěnové struktury a manipulačních pevností surového ŽB je optimální obsah Secaru 71 10–15 %. Za minimální manipulační pevnost je považován stav, kdy nedochází k deformaci vzorku při odformování a jeho transportu do sušárny. Manipulační pevnost byla subjektivně vyhodnocována při odformování vzorků (vzhled vzorků uveden na snímku v příloze (Obr.4.28)). Nižší obsahy CAC dostatečně fixovali pěnovou strukturu ŽB, ale nedosahovali vhodných manipulačních pevností. Obsahy CAC nad 15 % ovlivňovali rychlost fixace ŽB. V míchačce došlo k rychlému nárůstu viskozity, která způsobovala destrukci pěny a tvorbu hutných kaolinových hrudek. Princip fixace tohoto žárobetonu založena na výrazném urychlení hydratace CAC vlivem kaolinu za vymizení



Obr. 3.22: Vliv ostřiva na průběh hydratace CAC

indukční periody. Surový zárobeton po vylehčení vodnou pěnou je velmi řídký a bez rychlé fixace dochází ke stárnutí pěny a zvětšování pórů. Cement hydratuje během míchání vylehčené suspenze, tím odjímá reologickou vodu. Zvyšování viskozity je také důsledkem zvyšující se koncentrace Ca^{2+} , které jdou proti ztekucujícímu efektu Na^+ iontů. Na základě naměřených hodnot (Tab.3.3) lze konstatovat, že po 5 min míchání je suspenze již dostatečně viskózní a stabilní, aby se po odlití neprojevovalo stárnutí pěny.

Tab. 3.3: Porozita kaolinového ŽB vlivem stárnutí pěny

Délka míchání (min)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Porozita D_{50} (μm)	247	180	152	141	127	120	118	122	129	125

Snížení obsahu CAC lze dosáhnout použitím bezvápenatého pojiva, kterým je hydratovatelná alumina Alhabond 300 (AB300). Byly testovány postupné náhrady AB300 za CAC (Tab.3.4). Alhabond je sice schopen zafixovat pěnovou strukturu ŽB a po výpalu dosahovat podobných parametrů jako CAC, ale ani jeho obsah 20 % neodpovídá manipulacím pevnostem 10 % CAC. Alhabond 300 je schopen velice rychlé hydratace, ale vytváří mnohem méně hydrátů než CAC (v příloze Obr.4.29 a 4.30). Velikost porozity byla u vzorku s 10 % CAC téměř třetinová oproti vzorku s 10 % AB 300. Alhabond 300 pro efektivní fixaci potřebuje systém s nízkým

Tab. 3.4: Náhrada CAC Secar 71 hydratovatelnou aluminou Alphasond 300

Vz.č.	CAC (%)	AB300 (%)	Póry D ₅₀ (μm)	OH _{výpal} (kg·m ⁻³)	PTI _{výpal} (MPa)	Smrštění (%)
0.1	10	0	127	395	4,3	17
0.2	7,5	2,5	142	408	4,2	17
0.3	5	5	178	421	4,3	18
0.4	2,5	7,5	220	470	4,1	17
0.5	0	10	312	495	3,8	18
0.6	0	20	280	512	3,9	19

Tab. 3.5: Surovinové složení kaolinového žárobetonu

Složení	Kaolin	Secar 71	CE40W	H ₂ O	Pěna
(g)	180	20	2	100	600 (ml)

vodním součinitelem, který v kaolinovém systému nelze dosáhnout a mikrosiliku s malým množstvím CAC pro zvýšení manipulativních pevností.[57] Srovnání fixace kaolinového žárobetonu CAC a SrA cementem je uvedeno v literatuře.[133]

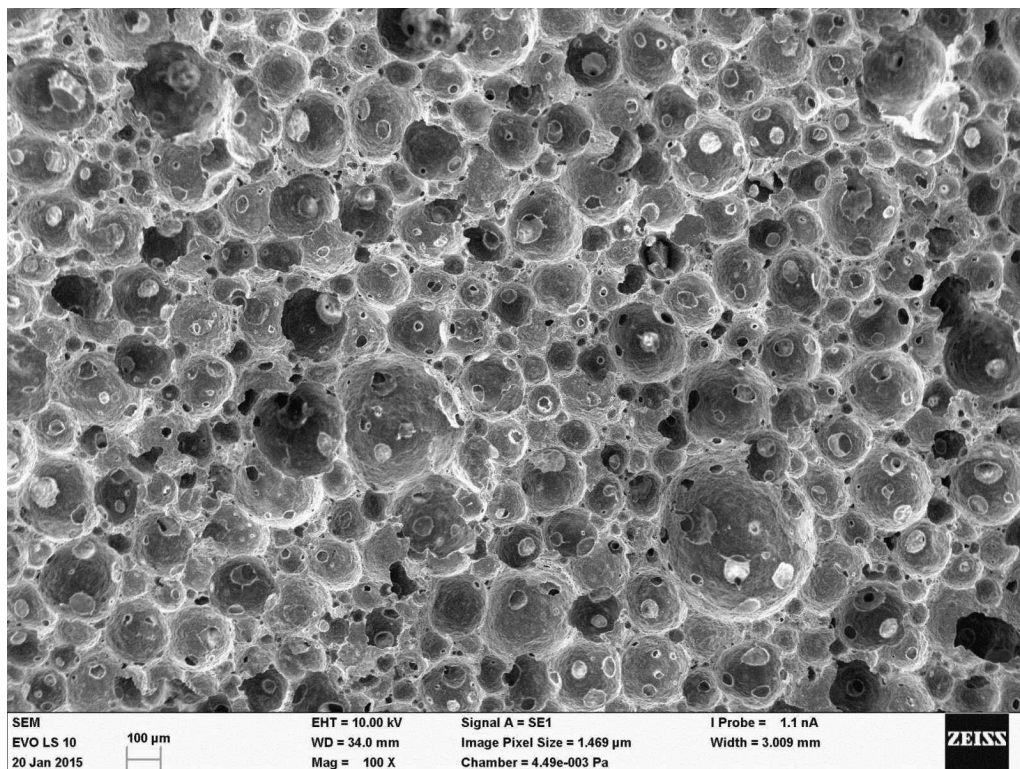
3.4.2 Pěna s různou koncentrací tenzidů

Základem žárobetonu na bázi kaolinu byla receptura o složení uvedeném v tabulce (Tab.3.5). Toto složení se stalo výchozí recepturou žárobetonů, která byla v jednotlivých kapitolách modifikována. Postup přípravy žárobetonů byl shodný jako v kapitole 3.4.1.

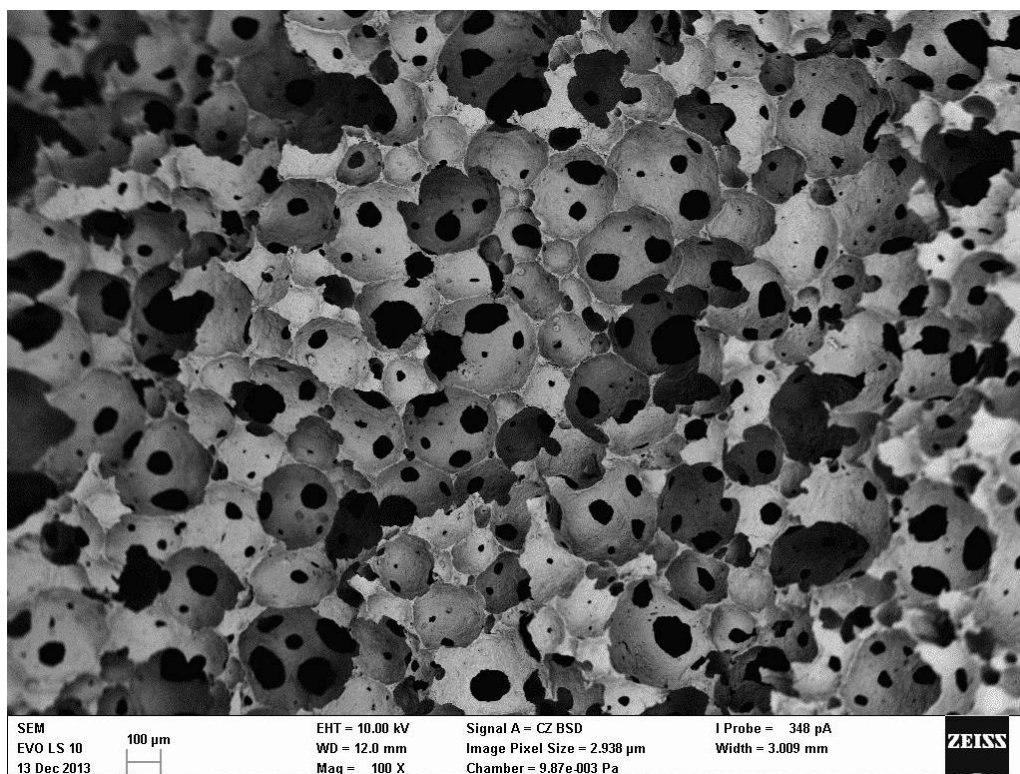
Tenzid FOAM GA 285

Vodná pěna byla připravená z roztoku tenzidu FOAM GA 285 o různých koncentracích. Výsledky jsou uvedeny v tabulce (Tab.3.6). Všechny vzorky byly vylehčeny 600 ml vodné pěny. Největšího vylehčení bylo dosaženo s koncentrací tenzidu 10 %. Při porovnání s 5% roztokem tenzidu se snížila OH kaolinového ŽB po výpalu pouze o 18 %. Koncentrace tenzidového roztoku 5 % byla vybrána jako nejvhodnější, která zahrnuje určitý kompromis mezi vylehčením a množstvím použitého tenzidu. Tato koncentrace byla použita u všech následujících vzorků s tenzidem FOAM GA 285.

Množství použité pěny (z 5% roztoku tenzidu FOAM GA 285) bylo zvoleno na základě výsledků uvedených v tabulce (Tab.3.7) a na obrázcích (Obr.3.23 a Obr.3.24) pěnové struktury. Grafická závislost je uvedena v příloze na obrázku (Obr.4.31). Při porovnání struktury je patrné, že obsah pěny 600 ml v případě čistého kaolinu



Obr. 3.23: Struktura kaolinového ŽB (5 % FOAM GA 285, 600 ml pěny)



Obr. 3.24: Struktura kaolinového ŽB (5 % FOAM GA 285, 1400 ml pěny)

Tab. 3.6: Vliv přísadky FOAM GA 285 na vlastnosti ŽB na bázi kaolinu

Vz.č.	Tenzid (%)	Póry D_{50} (μm)	$\text{OH}_{\text{výpal}}$ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	$\text{PTI}_{\text{výpal}}$ (MPa)	Smrštění ($\%_{\text{sušení}}$)	Smršť. ($\%_{\text{výpal}}$)
1.1	0	-	1519	17,0	6	17
1.2	1	98	738	11,3	5	18
1.3	2	113	524	4,8	4	17
1.4	5	127	417	4,1	4	17
1.5	10	132	342	3,8	4	16
1.6	20	136	389	4,9	3	15

vytváří částečně otevřenou kulovou porozitu s dostatkem materiálu v krčcích pórů. Střední velikost pórů je $127 \mu\text{m}$. V případě obsahu pěny 1400 ml je patrný již značný nedostatek materiálu, který způsobuje vznik zcela otevřené porozity a velmi tenkých krčků spojujících jednotlivé póry. Průměrná velikost pórů je $196 \mu\text{m}$. Výsledkem je značný pokles PTL mezi přísadkou pěny 1000 a 1400 ml. Pokud má mít výsledný žárobeton, který bude obsahovat ostřivo $\text{PTI} > 1 \text{ MPa}$ je nutné, aby čistá pěna měla dostatečnou pevnostní rezervu. Objem pěny 600 ml je optimální z hlediska struktury, velikosti porozity a dostatečné PTL pro přísadky ostřiv. Struktura kaolinového žárobetonu je podobná kaolinové pěně připravené Bourretem a kol, nicméně obsahuje vlivem ztekucovadla více otevřenou porozitu.[152] Nevylehčený vzorek 1.1 neobsahoval makroporozitu. Na 3 snímcích byly nalezeny pouze čtyři póry o velikosti cca $80 \mu\text{m}$.

Tab. 3.7: Množství vodné pěny

Vzorek č.	1.7	1.8	1.9	1.10	1.11	1.12
Pěna (ml)	0	200	400	600	1000	1400
OH ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	1519	836	586	411	280	233
Póry D_{50} (μm)	-	97	111	127	161	196
PTI (MPa)	17,0	10,9	6,5	4,5	1,9	0,9
Smrštění (%)	17	17	17	17	18	19

Tenzid SCHM

Primárně je toto činidlo určené pro vylehčování in-situ mícháním. Ovšem v tomto případě bylo činidlo použito na vytvoření vodné pěny, kterou byl vylehčen ŽB na bázi kaolinu jako v případě činidla FOAM GA 285. Vylehčováním in-situ mícháním pomocí činidla SCHM se zabývá kapitola 3.5.

Byla vytvořena koncentrační řada roztoku tenzidu, ze které byla připravena vodná pěna. Žárovbeton byl vylehčen 600 ml vodné pěny. Výsledky jsou uvedeny v tabulce (Tab.3.8). Velikost pórů s rostoucí koncentrací tenzidu roste stejně jako v případě tenzidu FOAM GA 285.

Při použití tenzidu SCHM je v žárovbetonu dosaženo menší velikosti pórů, ale nedosahuje při dané OH takových pevností jako s tenzidem FOAM GA 285. Na základě tohoto tvrzení byl pro vylehčování kaolinových žárovbetonů nebo suspenzí vybrán tenzid FOAM GA 285.

Kim pozoroval pokles střední velikosti pórů SiO₂ keramiky s rostoucím přídatkem tenzidu. Při určité koncentraci tenzidu již k dalšímu poklesu velikosti pórů nedocházelo.[189] V tomto případě dochází s rostoucí koncentrací k nárůstu velikosti pórů, která se při určité koncentraci zastaví. Tento rozdíl je pravděpodobně způsoben rozdílnou délkou míchání mezi touto prací a uvedenou publikací. Vzhled porozity vzorků (v příloze Obr.4.32) s rostoucí koncentrací tenzidu SCHM se velmi podobá tomu, který sledoval Garrn při přípravě Al₂O₃ pěny fixované proteinem s pomocí mikrovlnného ohřevu.[190].

Tab. 3.8: Vliv konc. SCHM na OH a mech. vlastnosti ŽB na bázi kaolinu

Vz.č.	Tenzid (%)	Póry D ₅₀ (μm)	OH _{výpal} (kg·m ⁻³)	PTI (MPa)	Smrštění (% _{sušení})	Smršť. (% _{výpal})
2.1	0	0	1519	17,0	6	17
2.2	0,2	73	845	10,9	7	22
2.3	0,4	81	674	8,1	5	19
2.4	0,75	97	554	4,2	6	19
2.5	1,5	109	386	3,3	6	18
2.6	3	110	372	2,9	6	18

3.4.3 Žárovbeton na bázi kaolinu s různým obsahem SP

Přídavek ztekucovadla ke kaolinu není teoreticky nezbytně nutný. Vyšší přídavek záměsové vody po vysušení snižuje objemovou hmotnost vzorku. Nicméně bez ztekucení není vylehčená kaolinová suspenze litelná a nemá manipulativní pevnosti při odformování. Vzorky v této a následujících kapitolách byly vylehčeny 600 ml vodné pěny připravené z 5 % roztoku tenzidu FOAM GA 285. S rostoucím přídatkem SP CE40W klesá množství potřebné záměsové vody a zároveň se zvyšuje litelnost vylehčené kaolinové pěny. Naměřená data pro přídavek 0–2 % SP jsou uvedeny v tabulce (Tab.3.9)

Tab. 3.9: Vliv přídatku SP CE40W na OH a mech. vlastnosti ŽB na bázi kaolinu

Vz.č.	CE40W (%)	H ₂ O (g)	Póry D ₅₀ (μm)	OH _{výp.} (kg·m ⁻³)	PTI (MPa)	Smrštění (% _{výp.})
3.1	0	250	123	286	0,14	29
3.2	0,25	185	122	607	1,8	24
3.3	0,5	140	191	355	2,1	21
3.4	1	100	127	411	4,5	17
3.5	2	100	176	671	11,3	16



Obr. 3.25: Vhled trhlin na vzorcích: vlevo 3.3, vpravo 3.4

Optimální přídavek SP na přípravu žárobetonu na bázi kaolinu je 1 %. Při tomto přídavku je optimální poměr mezi tekutostí a obsahem reologické vody připraveného žárobetonu. Dojde ke snadnému vmíchání vodné pěny do kaolinové suspenze a po odlití dochází k rychlé fixaci struktury bez patrného stárnutí pěny. Přídavek SP 0 a 0,25 % není vhodný pro zhrudkovatění kaolinové pěny během míchání žárobetonu a prakticky nulovým manipulativním pevnostem. Na obrázku (Obr.3.25) lze pozorovat, jak vyšší přídavek SP snižuje náchylnost na tvorbu trhlin v materiálu během výpalu. Kaolinová pěna bez ztekucovadla vytváří téměř uzavřenou porozitu.[117] Zvyšující přídavek SP zvyšuje tekutost systému a umožňuje stárnutí pěny odvodňováním vodného filmu. Tento proces je patrný z nárůstu velikosti pórů mezi vzorkem 3.4 a 3.5. Byly testovány i směsi s 2 % CE40W a obsahem vody 90 ml, ale suspenze měla příliš vysokou viskozitu a během vmíchávání pěny docházelo k její destrukci.

Pro kaolinový ŽB, který reprezentuje vzorek 3.4, byla změřena tepelná vodivost za laboratorní teploty dosahující hodnoty $0,074 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Při srovnání naměřené hodnoty s literaturou je naměřená hodnota tepelné vodivosti shodná nebo nižší.[91][85][118][152][191] Za pokojové teploty tento materiál při dané OH dosahuje nižší tepelné vodivosti než klasické pěnobetony ($0,099 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Pěnobetony mají kompaktnější strukturu vlivem hydrátů, které zvyšují příspěvek tepelné vodivosti přes materiál.[23] Další analýzy jsou uvedeny v příloze na obrázcích (Obr.4.33 a 4.34).

3.4.4 Stabilizace kaolinové pěny pomocí CMC

Pro posouzení vlivu CMC (stabilizátor pěny) na vlastnosti ŽB byl proveden 0,1–1% přídavek CMC do 5% roztoku tenzidu. Během míchání nebyl pozorován výrazný vliv CMC na konzistenci a odlití ŽB. S rostoucím obsahem CMC docházelo nárůstu OH po výpalu ($370 \rightarrow 445 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$). Pevnost v tlaku se s přídavkem 0,1 % CMC zvýšila na hodnotu 6,1 MPa. S vyššími přídávky Ptl klesala ($4,8 \rightarrow 4,1 \text{ MPa}$). Zvýšení pevnosti ŽB vlivem CMC je spojeno s jejími dispergačními vlastnostmi na koncentrované kaolinové suspenze.[192] Velikost pórů se u všech vzorků pohybovala v rozsahu 144–156 μm . Ačkoliv smrštění s přídavkem CMC bylo po výpalu prakticky konstatní, dochází ke značnému nárůstu defektů po výpalu. Defekty na vzorcích jsou zobrazeny na snímku v příloze (Obr.4.35). Yu publikoval, že při vylehčování Si_3N_4 obsah CMC naopak vedl k poklesu množství defektů a navíc snížil střední hodnotu velikosti pórů.[119] Opačný trend je zřejmě dán odlišným typem suroviny.

Tab. 3.10: Vliv přídatku metakaolinu I – META 4 na OH a mech. vlastnosti ŽB na bázi kaolinu

Vz.č.	I – META 4 (%)	H ₂ O (g)	Póry D ₅₀ (μm)	OH _{výp.} (kg·m ⁻³)	PTI (MPa)	Smrštění (% _{suš.})	Smrštění (% _{výp.})
4.1	0	100	127	411	4,5	5	17
4.2	10	100	143	373	3,4	5	17
4.3	25	105	153	382	3,2	4	17
4.4	50	110	190	373	2,9	4	17
4.5	75	110	191	368	1,7	4	16
4.6	100	120	285	341	1,4	4	15

3.4.5 Náhrada kaolinu metakaolinem

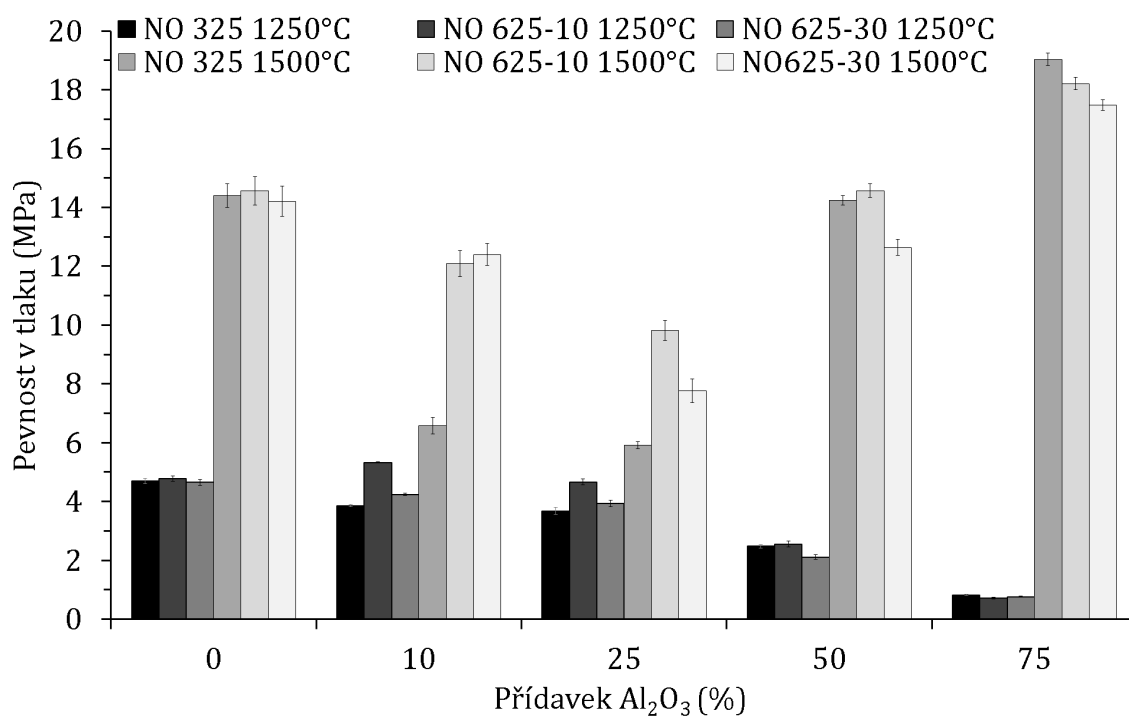
Princip náhrady kaolinu metakaolinem spočívá v absenci vázané vody, která se během výpalu uvolňuje a zvyšuje hodnotu smrštění. Metakaolin po dehydroxylaci zachovává částečně původní lamelární strukturu částic kaolinu.

Metakaolin při vyšších přídavicích (nad 50 %) vyžadoval postupně vyšší přídatky záměsové vody. Polynaftalensulfonan z SP nejvíce ztekucuje metakaolin.[193] Nicméně ztekucení je nižší než v případě kaolinu, protože chybí příspěvek ztekucení Na⁺ iontů. Naměřená data jsou uvedena v tabulce (Tab.3.10). Metakaolin výrazně nemění OH po výpalu. Pro vzorek 4.5 a 4.6 je pokles OH spojen vyšším přídatkem záměsové vody. Pevnost v tlaku čistého metakaolinu oproti kaolinu je třetinová. Velikost pórů se zvětšovala s přídatkem metakaolinu od 127 do 285 μm. Smrštění klesá i přes vyšší přídatek záměsové vody, protože u metakaolinu již neprobíhá dehydroxylace jako v případě kaolinu.

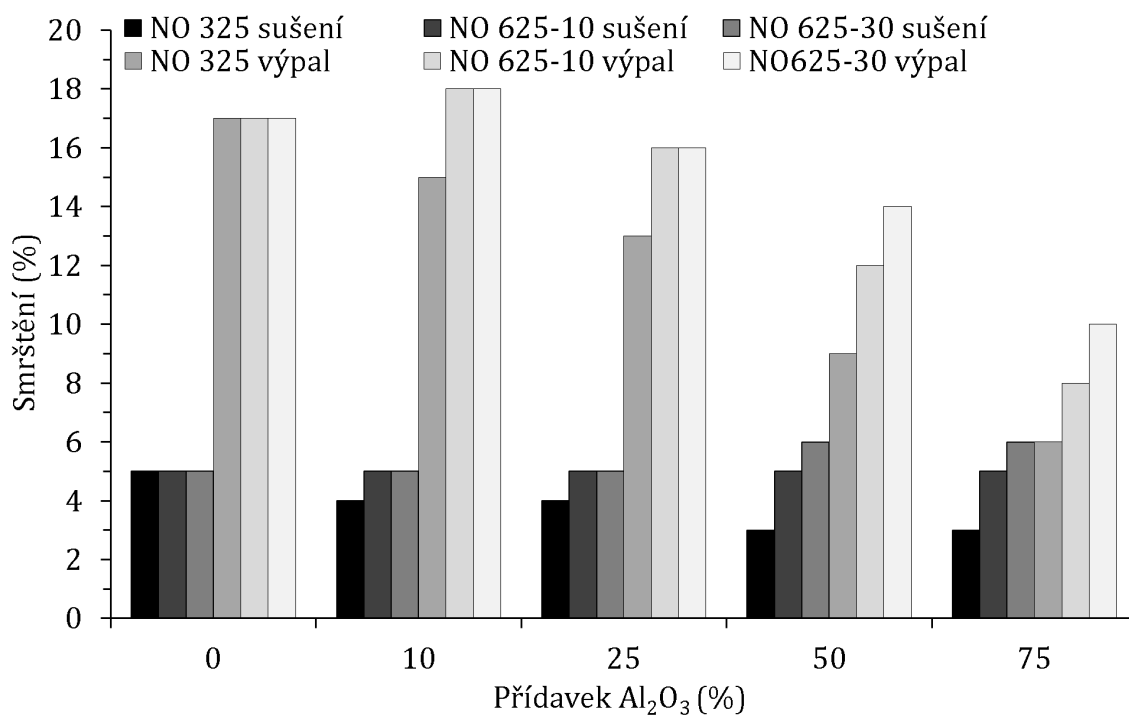
3.4.6 Zvýšení obsahu Al₂O₃

Kaolin jako základní složka matrix se skládá z minerálu kaolinitu, který po výpalu vytvoří směs mullitu a SiO₂ (kristobalit a křemen).[194] Připravený žárobeton z kaolinu a Secaru 71 jako pojiva obsahuje 39,9 % Al₂O₃. Navýšení obsahu Al₂O₃ bylo provedeno pomocí náhrady kaolinu mletými a reaktivními aluminami (v příloze Tab.4.4) v rozsahu 0–100 %. Čistá alumina bez kaolinu po vylehčení ihned stékala vodným filmem pěny a sedimentovala na dně formy. Již 25% množství kaolinu způsobilo vznik stabilní pěny bez známek jejího stárnutí.

Při výpalu ŽB na 1250 °C po dobu 60 min dochází s obsahem alumin k lineárnímu poklesu pevností v tlaku. Výjimku tvoří reaktivní alumina NO 625–10, kdy došlo k 10 a 25 % k nárůstu PTI (Obr.3.26). Pokles pevností je způsoben nízkou teplotou výpalu, kdy je reakce mezi SiO₂ z kaolinitu s Al₂O₃ z alumin velmi



Obr. 3.26: Závislost PTI ŽB na obsahu alumin a teplotě výpalu



Obr. 3.27: Závislost smrštění ŽB na obsahu alumin po sušení a výpalu

pomalá a samotný Al_2O_3 zůstal neslinitý. Do teploty $1200\text{ }^\circ\text{C}$ dochází k tvorbě pouze primárního mullitu z kaolinitu.[195] Sekundární mullit vzniká až nad teplotou $1300\text{ }^\circ\text{C}$.[196] Zvýšením teploty výpalu na $1500\text{ }^\circ\text{C}$ vzrostla pevnost referenčního ŽB (bez aluminy) na $14,5\text{ MPa}$. Při obsahu aluminy 10 a 25 % PTL poklesla. Tento proces je způsoben reakcí SiO_2 s Al_2O_3 za vzniku mullitu, který má menší krystaly než v případě mullitu z kaolinitu a dosahuje menších pevností. S obsahem aluminy $> 25\text{ }%$ dochází k postupnému nárůstu PTL dosahující vyšší hodnoty než u referenčního vzorku i přes klesající OH (Obr.4.36). Dochází ke slinování Al_2O_3 v kompaktní strukturu. Chen.[197]

Smrštění ŽB po sušení s mletou aluminou NO 325 klesá (Tab.3.27). S rostoucím specifickým povrchem alumin se smrštění po sušení zvyšuje. Po výpalu dochází s rostoucím obsahem alumin k výraznému poklesu smrštění. Po výpalu stejně jako po sušení se hodnota smrštění ŽB s rostoucím měrným povrchem alumin zvyšuje.

Bylo pozorováno, že s rostoucím obsahem alumin vzniká náchylnost k tvorbě trhlin v materiálu během tuhnutí pojiva a je uvedeno v příloze na obrázku (Obr.4.37). Tento jev je intenzivnější s rostoucím měrným povrchem alumin. Po výpalu s rostoucím obsahem alumin náchylnost k tvorbě trhlin klesá.

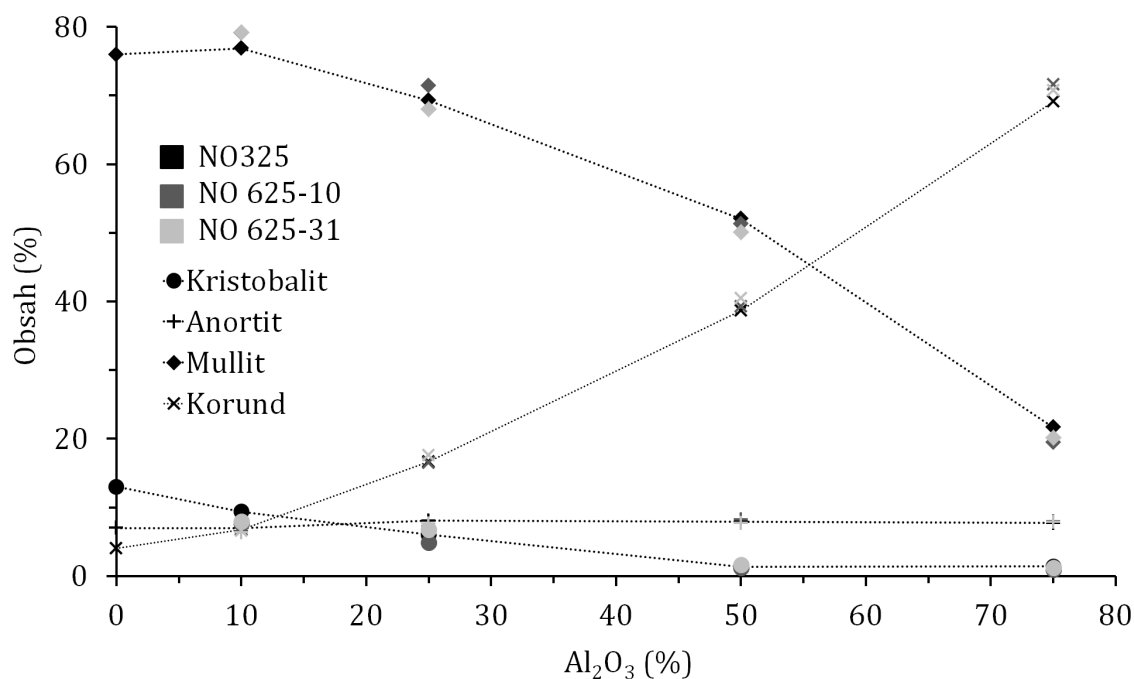
Mineralogické složení žárobetonů v závislosti na typu a množství aluminy je uvedeno v grafu (Obr.3.28). Jako jediné konstantní je množství anortitu, protože se odvíjí od obsahu CAC, které je u všech vzorků stejné. Žárobeton obsahoval také křemen, nicméně bez aluminy bylo jeho množství 4 %. U vzorků s obsahem alumin jeho obsah prakticky vymizel. Množství kristobalitu klesá do obsahu alumin 50 %, s vyšším obsahem již k poklesu nedochází. Při obsahu aluminy 10 % dochází ke zvýšení obsahu mullitu. Při vyšších obsazích alumin množství mullitu klesá z důvodu nižšího obsahu kaolinitu. Na základě této analýzy můžeme tvrdit, že při teplotě $1250\text{ }^\circ\text{C}$ již dochází k tvorbě sekundárního mullitu.

3.4.7 Vliv ostřiva

Ostřivo v žáromateriálech snižuje smrštění sušením, ale zejména výpalem. V žárobetonu obsahující kaolin, který vlivem termochemických procesů vykazuje smrštění 20 % [17], je použití ostřiv nezbytné. Jako ostřivo byl použit zlom 0–1, cenosféry, perlit a kuličkový korund. Běžný obsah ostřiva v ŽB je $> 50\text{ }%$. [13]

Zlom 0–1

Zlom 0–1 je materiál připravený drcením žárovzdorných izolačních materiálů a proséváním na síte o velikosti oka 1 mm. Použití zlomu z litých žárobetonů je možné, ale obsahuje CaO z cementu, tím by došlo ke zvýšení celkového obsahu CaO v materiálu.



Obr. 3.28: Vliv alumin a jejich obsahů na minarelogické složení kaolinového ŽB

Tab. 3.11: Vliv přídatku zlomu 0–1 na OH a mech. vlastnosti ŽB na bázi kaolinu

Vz.č.	Zlom 0–1 (%)	H ₂ O (g)	Póry D ₅₀ (μm)	OH _{výp.} (kg·m ⁻³)	PTI (MPa)	Smrštění (% _{suš.})	Smrštění (% _{výp.})
6.1	0	100	127	411	4,5	5	17
6.2	10	100	142	412	4,7	5	15
6.3	25	80	172	377	3,2	5	14
6.4	50	80	208	342	0,8	5	11
6.5	75	65	249	293	0,07	5	6
6.6	100	40	-	-	-	-	-

Tab. 3.12: Vliv přídatku cenosfér WSG na OH a mech. vlastnosti ŽB na bázi kaolinu

Vz.č.	WSG (%)	H ₂ O (g)	Póry D ₅₀ (μm)	OH _{výp.} (kg·m ⁻³)	PTI (MPa)	Smrštění (% _{suš.})	Smrštění (% _{výp.})
7.1	0	100	127	411	4,5	5	17
7.2	10	100	149	376	3,2	4	14
7.3	25	90	162	334	2,4	4	12
7.4	50	80	175	272	0,4	2	6
7.5	75	80	229	219	0,1	2	4

Byl proveden pokus o vylehčení čistého zlomu. Částice zlomu byly rovnoměrně rozmístěny v pění, ale systém neobsahoval matrix, který by pojil jednotlivé částice zlomu mezi sebou a vytvářel stěny pórů. Po odlití do formy pěnová struktura ŽB rychle ztrácela vodu. Za 10 min po zaformování začala pěna kolabovat. Vlastnosti zlomu jsou velmi závislé na obsahu jemné složky. Byly provedeny testy se zlomem, který obsahoval 80 % částic pod 63 μm. Připravený ŽB po vylehčení a výpalu dosahoval PTI 1,2 MPa, ale díky nízkým manipulativním pevnostem po odformování byl tento ŽB nepoužitelný.

Výsledky analýz jsou uvedeny v tabulce (Tab.3.11). Zlom 0–1 vykazuje o 40 % nižší spotřebu reologické vody. S přídatkem Zlomu 0–1 dochází k poklesu OH a od 25 % k rapidnímu poklesu PTI. Velikost pórů s množstvím zlomu lineárně roste od 127 po 249 μm. Pro zachování minimálních mechanických vlastností je maximální možná 50% náhrada kaolinu zlomem 0–1. S náhradou kaolinu docházelo k poklesu smršťovacích trhlin po výpalu. Od 50% náhrady kaolinu byly vzorky bez trhlin, uvedeno na obrázku v příloze (Obr.4.38).

Cenosféry WSG

Cenosféry (v příloze Obr.4.39) jsou duté kulové částice o střední velikosti částic 200 μm tvořené zejména mullitem. Jejich kulový tvar předurčuje minimální vliv na reologii ŽB během míchání a hutná mullitová stěna částic nebude zvyšovat vodní součinitel směsi.

Cenosféry byly dávkovány jako náhrada za kaolin. Z výsledků (Tab.3.12) je patrný přímý vliv cenosfér jako ostřiva. Měřené veličiny mají s jejich přídatkem lineární pokles mimo velikost pórů, které se zvětšují. Cenoféry WSG výrazně snižují smrštění po výpalu a je uvedeno v příloze na obrázku (Obr.4.40). Cenoféry vlivem uzavřené porozity snižují nárůst tepelné vodivosti materiálu za zvýšené teploty.[198] Optimální dávkování cenosfér WSG je do 25 %.

Tab. 3.13: Vliv přídatku EP180 na OH a mech. vlastnosti ŽB na bázi kaolinu

Vz.č.	Perlit (%)	H ₂ O (g)	Póry D ₅₀ (μm)	OH _{výp.} (kg·m ⁻³)	PTI (MPa)	Smrštění (% _{suš.})	Smrštění (% _{výp.})
8.1	0	100	127	411	4,5	5	17
8.2	5	110	162	367	2,0	5	16
8.3	10	120	166	345	1,6	4	15
8.4	15	130	152	337	1,8	4	16
8.5	20	140	156	332	2,0	4	17

Perlit EP 180

Chování perlitu jako ostřiva (lehčiva) je od zlomu 0–1 a cenosfér WSG odlišné. Jeho porézní struktura odjímá ze systému vodu a surový žárobeton rychle ztrácí tokové vlastnosti a způsobuje destrukci pěnové struktury. Pro její zachování tokových vlastností bylo nutno narozdíl od předchozích ostřiv reologickou vodu přidávat. Vlivem nízké OH perlitu byl jeho obsah snížen na 5–20 %.

Obsah perlitu vlivem jeho nízké OH byl nižší (Tab.3.13) než u ostatních ostřiv. Perlit způsobil lineární pokles OH ŽB po sušení i výpalu.[199] Po sušení došlo vlivem perlitu k poklesu smrštění. Po výpalu došlo k poklesu smrštění do obsahu perlitu 10 %. S vyšším obsahem perlitu smrštění dále narůstalo. Stejný trend se projevil také u PTI. Tento trend je způsoben vytavením částic perlitu (v příloze Obr.4.41). Vzniklá tavenina interaguje s okolními částicemi a zvyšuje hutnost systému a tím i smrštění. S nízkým obsahem perlitu PTI a smrštění klesá. Vytavené oblasti jsou daleko od sebe a pokles smrštění a PTI je pravděpodobně způsoben snížením obsahu kaolinu. Jakmile perlitu přibývá, prostoupené oblasti taveninou se přibližují a způsobují nárůst pevností, smrštění a zvýšenou tvorbu trhlin, který je uvedena na obrázku v příloze (Obr.4.42). Perlit zvětšuje porozitu přibližně na hodnotu 160 μm. Nicméně velikost porozity ŽB nezávisí na přídatku perlitu. Optimální množství perlitu není z hlediska mechanických vlastností definovatelné, ale z na základě spotřeby vody a manipulativních pevností je optimální 5% obsah perlitu.

Kuličkový korund 0–0,5

Kuličkový korund (v příloze Obr.4.43) jsou duté kulové částice, které zároveň plní funkci lehčiva. Chování během přípravy bylo velmi podobné cenosférám WSG. S přídatkem kuličkového korundu docházelo vlivem jeho vysoké hustoty k nárůstu OH a pomalejšímu poklesu PTI. Pokles smrštění po výpalu i sušení a nárůst velikosti porozity byl srovnatelný s cenosférami WSG.

Tab. 3.14: Vliv kuličkového korundu 0–0,5 na OH a mech. vlastnosti ŽB

Vz.č.	kul. korund (%)	H ₂ O (g)	Póry D ₅₀ (μm)	OH _{výp.} (kg·m ⁻³)	PTI (MPa)	Smrštění (% _{suš.})	Smrštění (% _{výp.})
9.1	0	100	127	411	4,5	5	17
9.2	10	90	134	432	3,2	4	15
9.3	25	80	168	475	2,1	3	11
9.4	50	70	192	510	1,2	2	6
9.5	50	70	210	620	0,6	2	6

Tab. 3.15: Složení kaolinového žárobetonu

Sedlec Ia (%)	Metakaolin (%)	NO 325 (%)	Zlom 0–1 (%)	cenos. WSG (%)	H ₂ O (g)	Pěna (ml)
45	20	5	20	10	100	600

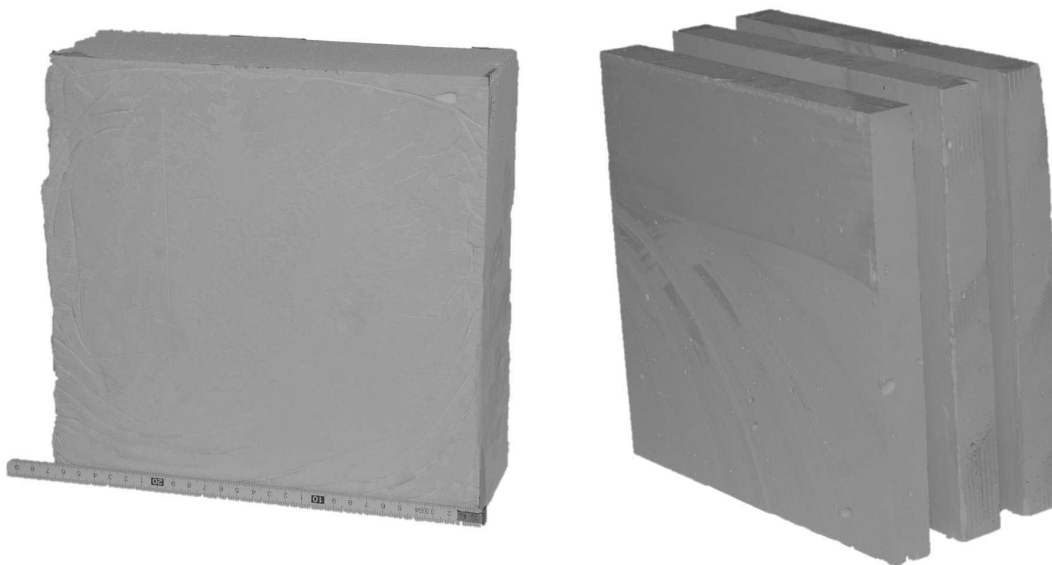
3.4.8 Kaolinový žárobeton

Na základě předchozích analýz (kap.3.4.1–3.4.7) optimalizace byl připraven žárobeton o složení uvedeném v tabulce (Tab.3.15), které by mělo kompenzovat vysoké smrštění kaolinitu během výpalu a zároveň by nemělo docházet k výrazné ztrátě mechanických pevností a zvětšení porozity.

Parametry připraveného žárobetonu jsou uvedeny v tabulce (Tab.3.16). Byl potvrzen vliv příměsí na zvětšování porozity a pokles PTI připraveného žárobetonu. Výrazná změna nebyla zaznamenána v případě OH a smrštění. Manipulativní vlastnosti byly dostatečné a umožnily přípravu dvou poloprovozních vzorků (250×300×100 mm) (Obr3.29). Jeden byl ponechán vcelku a druhý byl rozřezán na 25 mm desky. Po výpalu došlo na nerozřezaném vzorku k tvorbě trhlin, které zasahovaly hluboko do vzorku a porušily jeho soudržnost. Rozřezaný vzorek na desky trhliny téměř neobsahoval.

Tab. 3.16: Vlastnosti kaolinového žárobetonu

Póry D ₅₀ (μm)	OH _{výp.} (kg·m ⁻³)	PTI (MPa)	Smrštění (% _{suš.})	Smrštění (% _{výp.})
248	364	1,2	4	13



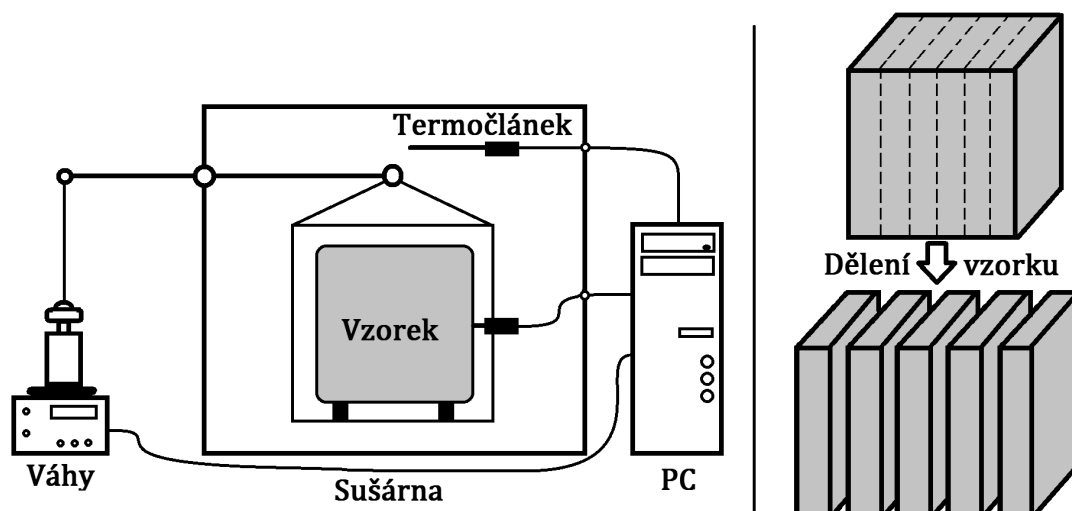
Obr. 3.29: Poloprovozní vzorek kaolinového ŽB

3.4.9 Sušení žárobetonu na bázi kaolinu

Sušení jílových materiálů je velice problematické. Vrstevnatá struktura vytváří síť mikropórů, které snižují odpařování vody z jílových minerálů až o 30 %. Gradient teploty během sušení způsobuje tok vody ve směru klesající teploty ve vzorku. Voda se kumuluje ve středu vzorku, ačkoliv na povrchu je materiál již dokonale vysušen.[1] Otevřená porozita a tenká tloušťka stěn pórů by měla usnadňovat odpařování vody, jak z povrchu, tak ze středu vzorku.

Pro detailnější pochopení rychlosti sušení čisté kaolinové pěny byl proveden test, kdy při konstantní teplotě byly sušeny vzorky o složení vzorku 1.4 v tabulce (Tab.3.6) v sušárně bez nucené konvekce. Schéma měření je zobrazeno na obrázku (Obr.3.30) Během sušení byla kontinuálně snímána teplota v sušárně, uvnitř vzorku a hmotnost vzorku. Během sušení dochází k odpařování vody ze vzorku. Tento jev odebírá teplo na skupenskou přeměnu vody z kapaliny na plyn a má za následek nižší teplotu uvnitř vzorku. V okamžiku vyrovnání teplot vně a uvnitř vzorku je sušení ukončeno. Popis sušící křivky a naměřená data jsou uvedeny v grafu (Obr.3.31) a v příloze na obrázku (Obr.4.44). Hodnota teploty uvedená v legendě byla nastavena v programu sušárny, ale naměřená hodnota pomocí termočlánku byla nižší. Pro vyhodnocení byla jako správná brána hodnota teploty sušícího média z termočlánku uvnitř sušárny.

Sušením při 60 °C se vzorek ohřívá 1,5 h na teplotu sušení (první sušící období). Následuje přibližně 5ti hodinové druhé období, které je charakteristické konstantní rychlostí sušení vzorku. Rychlost sušení v této fázi je přibližně $10 \text{ \%vody} \cdot \text{h}^{-1}$. Při průměrné hmotnostní ztrátě 145,7 g odpovídá rychlost sušení $14,6 \text{ gvody} \cdot \text{h}^{-1}$. Třetí



Obr. 3.30: Schéma analýzy sušení (vlevo) a tvorby defektů (vpravo)

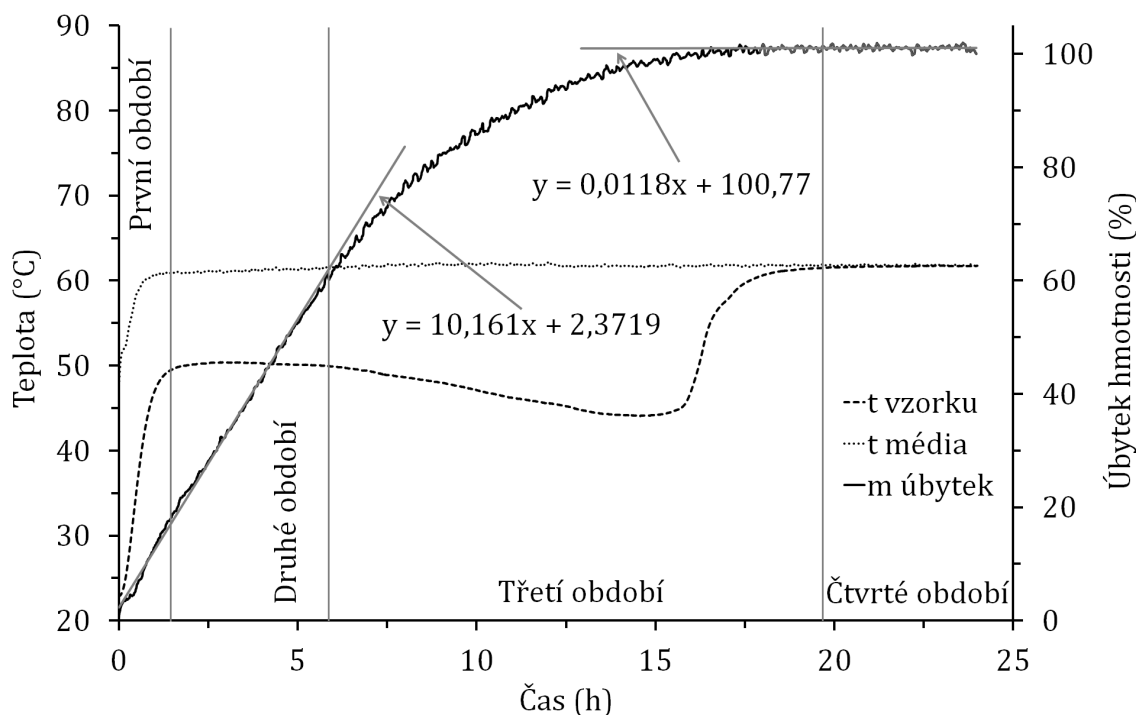
období trvá přibližně 14 h a je charakterizováno klesající rychlostí sušení. Čtvrté období je ustálený stav, kdy již neprobíhá další pokles hmotnosti a teploty termočláneků uvnitř a vně vzorku se vyrovnají.

Byl proveden laboratorní test vzniku defektů během sušení. Byly připraveny identické vzorky o složení vzorku 1.4 . Po 24 h tuhnutí byl jeden vzorek rozřezán na desky o tloušťce 2 cm (Obr.3.30) a další ponechán ve tvaru krychle. Zmenšením jednoho rozměru se výrazně sníží náchylnost k tvorbě defektů.[1] Po vysušení byl na stejně velké desky rozřezán další vzorek. Takto připravené vzorky byly vypáleny i s referenčním nerozřezaným vzorkem. Pokud by došlo k tvorbě defektů během sušení, tak by defekty obsahovaly i vzorky které byly rozřezány po sušení. Po výpalu žádná deska neobsahovala defekt do nastavené izotermní teploty sušení 80 °C. Vzhled vzorků během analýzy je uveden v příloze na obrázku (Obr.4.46). Při nastavení teploty v sušárně na 90 °C (naměřených 78 °C) došlo k tvorbě trhlin na povrchu vzorku, které se nešířily do středu vzorku. Nicméně tyto trhliny jsou považovány za poškození vzorku a tedy tato teplota je příliš vysoká na jeho bezpečné vysušení.

Na základě sušících křivek (v příloze Obr.4.44) byl navržen program sušení žárobetonu na bázi kaolinu na 60 °C po dobu 8 h pak hodinová rampa na 150 °C s hodinovou izotermní výdrží. Program byl pro čistý kaolinový žárobeton, ale byl použit pro všechny připravené žárobetonu v této práci.

3.5 Mullitový ŽB lehčený SCHM

Tento typ in-situ vylehčování spočívá v přidavku tenzidu do surové žárobetonové suspenze. Během intenzivního míchání se do suspenze vhání vzduch, který vlivem



Obr. 3.31: Sušící křivka žárobetonu na bázi kaolinu při teplotě média 60 °C

Tab. 3.17: Koncentrační řada SCHM

$SCHM_{navržená}$	0	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,5	1
$SCHM_{realná}$	0	0,07	0,1	0,14	0,18	0,28	0,37	0,46	0,95

tenzidu vytváří póry a žárobeton vylehčí. Pro tento typ vylehčování je přímo navržený tenzid SCHM.

Tenzid byl testován na vylehčování kaolinové suspenze o složení 3.5, kde nahradil vodnou pěnu. Během laboratorních testů bylo dosaženo tímto typem vylehčování nejnižší OH $750 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Tato OH byla dosažena po 30 min míchání a použití šlehací metly jako míchadla. Tento tenzid a metoda má na kaolin velmi nízkou účinnost vylehčování, proto nebyla dále studována.

Tenzid SCHM byl také testován na receptuře žárobetonu, ve které je použitý zlom 0–1 jako ostřivo a matrix je založen na křemičitém úletu a reaktivních Al_2O_3 . Směs byla pojena pomocí CAC s obsahem Al_2O_3 70 %. Tento typ žárobetonu je dále v práci označován jako mullitový.

3.5.1 Koncentrační závislost SCHM

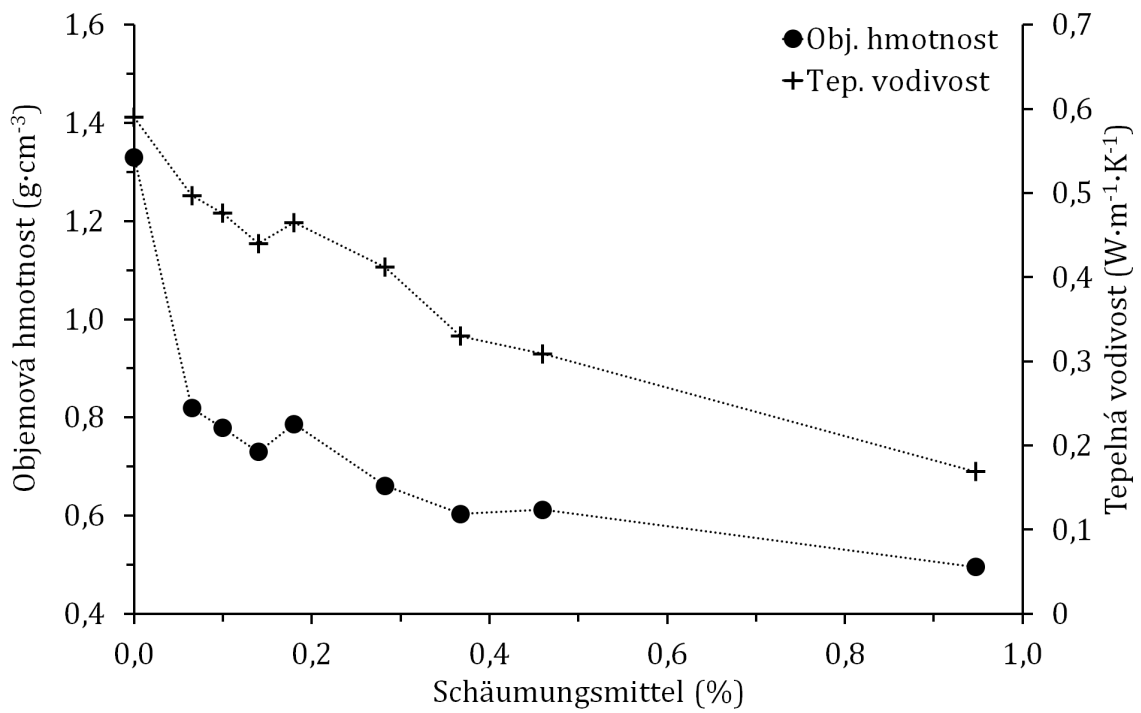
Tenzid SCHM byl testován v koncentrační řadě od 0–1 %. Vysoká viskozita a malé množství tenzidu zpočátku způsobovaly komplikaci při dávkování, proto byl z ná-
vážky tenzidu vypočítán přesný přídavek. Navržená a reálná koncentrační řada ten-
zidu SCHM je uvedena v tabulce (Tab.3.17). Vylehčování bylo prováděno po dobu
10 min.

Na obrázku (Obr.3.32) je vynesena závislost OH a tepelné vodivosti na kon-
centraci tenzidu SCHM. Objemová hmotnost s rostoucím přídávkem exponenciálně
klesá. Od přídávku 0,25 % SCHM nedochází k výraznému poklesu OH. Tato kon-
centrace SCHM byla zvolena jako optimální pro další experimenty. Tepelná vodivost
byla měřena za pokojové teploty. Bylo zjištěno, že dochází přibližně k jejímu lineár-
nímu poklesu s rostoucí přídávkem tenzidu SCHM.

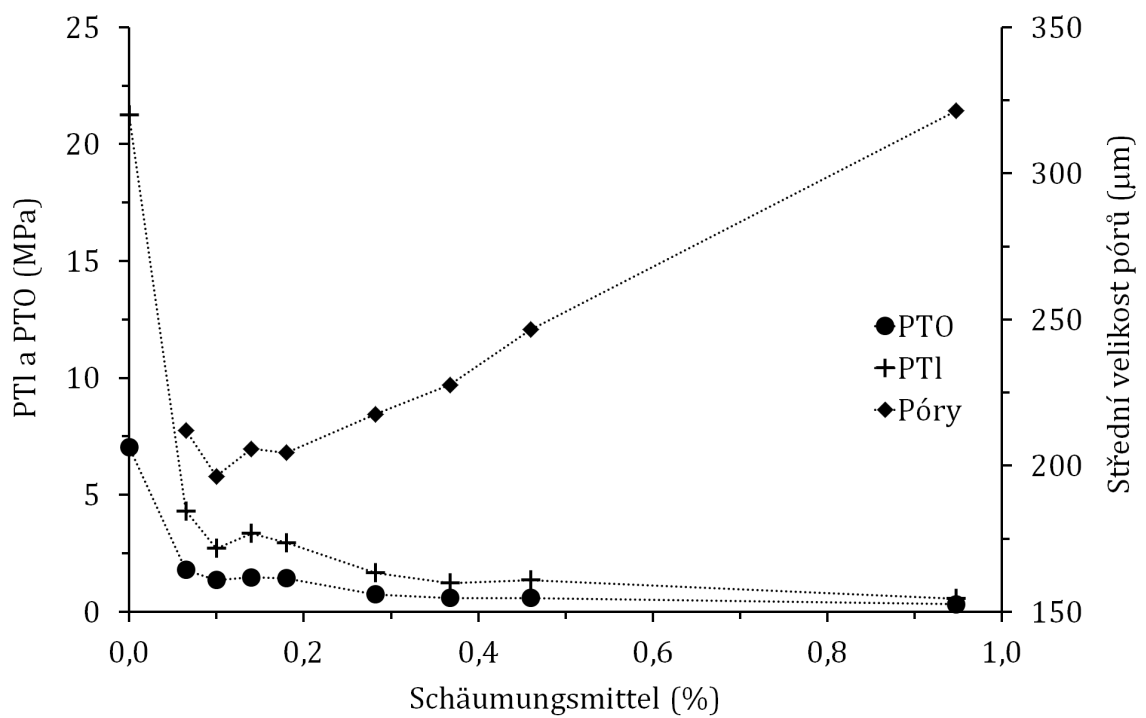
Podobný trend OH pozoroval Deng u mullitové porézní keramiky. V závislosti
na koncentraci tenzidu (0,025–1,2% triethanolamin lauryl sulfátu) docházelo k ex-
ponenciálnímu poklesu OH do koncentrace tenzidu 1 %. Při této koncentraci bylo
dosážno OH $500 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, vyšší přídávky tenzidu již OH nesnížily. Shoduje se také
lineární nárůst střední velikosti pórů (60–325 μm) s rostoucí koncentrací tohoto
tenzidu. [200]

Závislost PTL a PTO je uvedena na obrázku (Obr.3.33). Obě veličiny vykazují
exponenciální pokles v závislosti na přídávku SCHM. Zásadní je snížení obou pev-
ností mezi hutným a nejméně vylehčeným materiálem. Pevnosti v tlaku nad 1 MPa
nedosahuje pouze vzorek s 1 % SCHM. Důvodem, proč má tento typ žárobetonu vý-
razně nižší PTL při dané OH než žárobeton, je otevřená porozita. Obrázek (Obr.3.34)
reprezentuje vzorek s koncentrací SCHM 1 %. Žárobeton obsahuje otevřenou poro-
zitu. Krčky mezi póry do značné míry ztenčené a v mnoha případech přerušené.
Přerušené krčky pórů nejsou schopny přenášet napětí v materiálu. Střední velikost
pórů je uvedena v grafu (Obr.3.33). Do přídávku 0,2 % SCHM je velikost porozity
konstantní a pohybuje se kolem hodnoty 200 μm . Vyšší přídávky SCHM vykazují
lineární nárůst velikosti pórů.

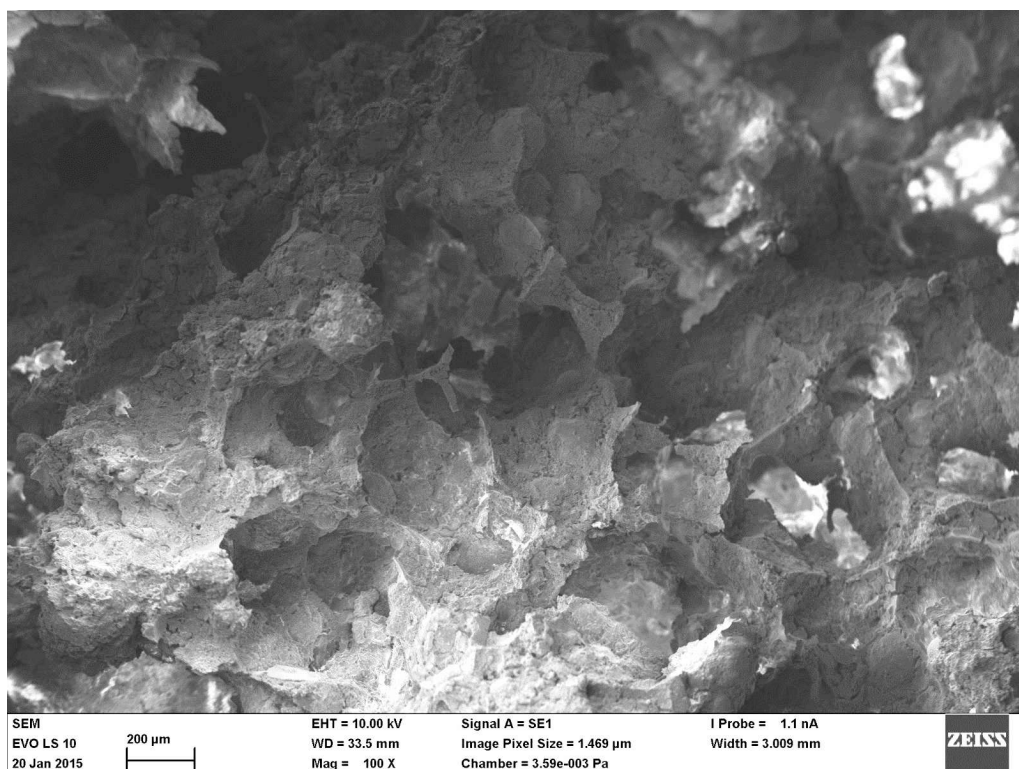
Na základě vlivu přídávku SCHM na OH a PTL byla stanovena optimální hod-
nota koncentrace na 0,25 %. Při tomto přídávku dochází k nejlepšímu poměru mezi
spotřebou tenzidu, objemovou hmotností, mechanickými vlastnostmi a zároveň ne-
dochází k nadměrnému zvětšování pórů.



Obr. 3.32: Vliv různých koncentrací SCHM na OH a tepelnou vodivost ŽB



Obr. 3.33: Vliv různých koncentrací SCHM na PTL a PTO žárobetonu



Obr. 3.34: Vzhled struktury žárobetonu s 1 % SCHM

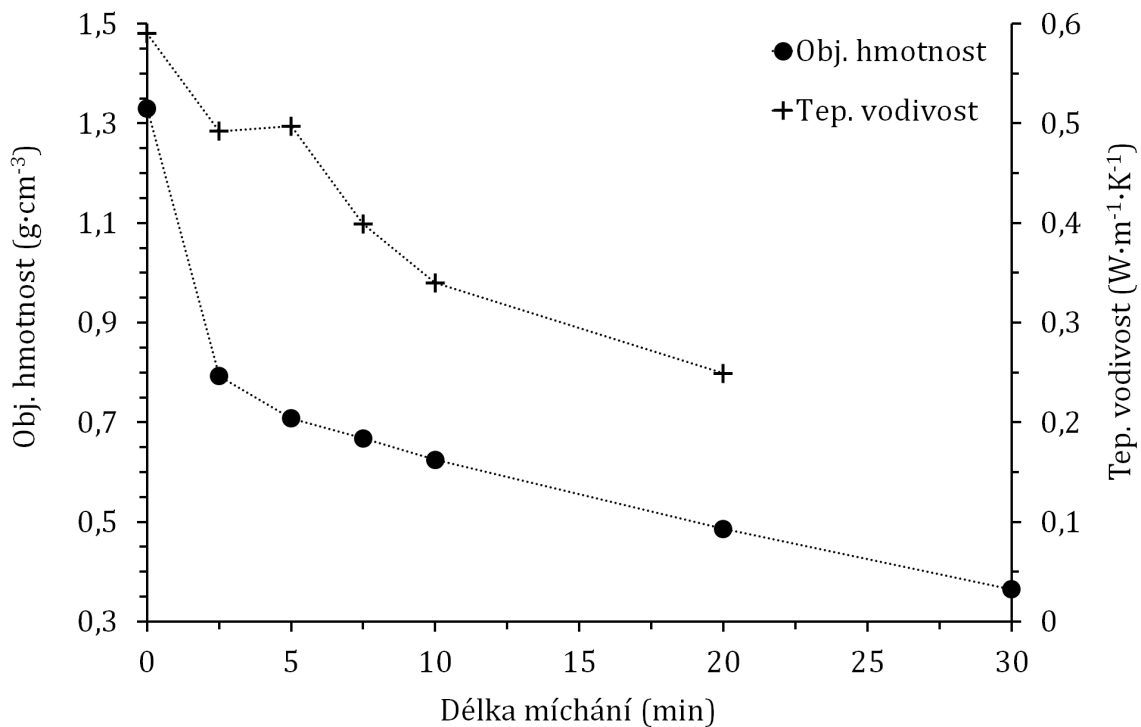
3.5.2 Vliv doby vylehčování

Testování doby vylehčování (míchání) bylo testováno na vzorku s obsahem SCHM 0,25 % v rozsahu 0–30 min.

Vliv délky míchání na OH a tepelné vodivosti je zobrazen na obrázku (Obr.3.35). Tepelná vodivost s délkou vylehčování lineárně klesá. Vzorek po 30 min vylehčování obsahoval velké a otevřené póry, které znemožnily danou metodikou změřit tepelnou vodivost. Ovšem pro OH stejný trend jako v případě koncentrační řady neplatí. Při vyřazení hodnoty OH pro hutný vzorek můžeme konstatovat, že s dobou míchání OH klesá exponenciálně.

Závislost PTO a PTL na délce vylehčování je uvedena na obrázku (Obr.3.36). Trend je velmi podobný jako v případě OH. Při vyřazení hodnot pro hutný vzorek dochází k exponenciálnímu poklesu obou pevností. Hodnoty pro vzorky po 30 min vylehčování nejsou uvedeny, protože byly nižší než byla mez detekce přístroje.

Vzorky vylehčované déle než 10 min nedosahovaly PTL 1 MPa vlivem přepěnění a přerušáním krčků mezi póry. Obrázek (Obr.3.37) zobrazuje vzorek po 10 min míchání, který má střední velikost pórů 227 μm . Narozdíl od přepěněných vzorků (vysokou dávkou tenzidu nebo délkou vylehčování) obsahuje porozitu o menší střední velikosti pórů a výrazně méně přerušovaných krčků mezi póry. Nicméně i tento vzorek



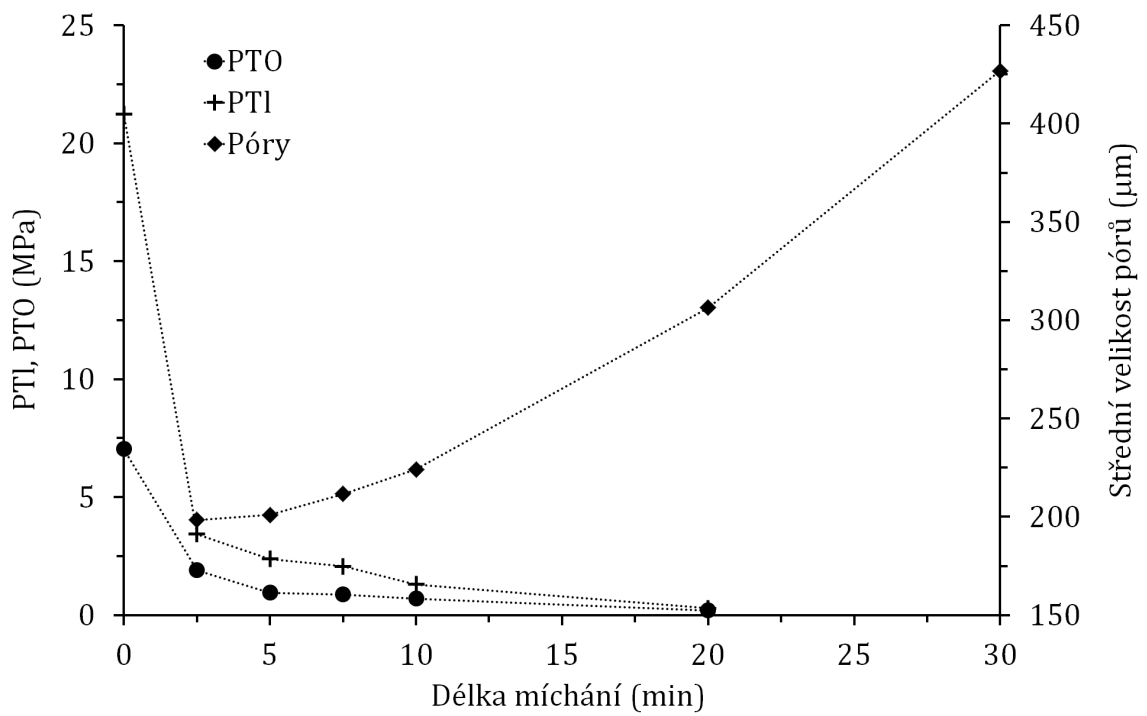
Obr. 3.35: Vliv délky vylehčování ŽB na jeho OH a tepelnou vodivost

obsahuje velké množství otevřené porozity. Zkracující se délka vylehčování zvyšuje OH vytváří uzavřenější a menší porozitu. Obrázek (Obr.4.47) uvedený v příloze zobrazuje vzorek po 2,5 min vylehčování. Porozita je uzavřená o střední velikosti pórů $198 \mu\text{m}$. Závislost střední velikosti pórů je zobrazena v grafu (Obr.3.36). Délka vylehčování má za následek exponenciální nárůst velikosti porozity. Po 30 min vylehčování dosahovaly póry velikosti $427 \mu\text{m}$ a způsobily neměřitelné pevnosti.

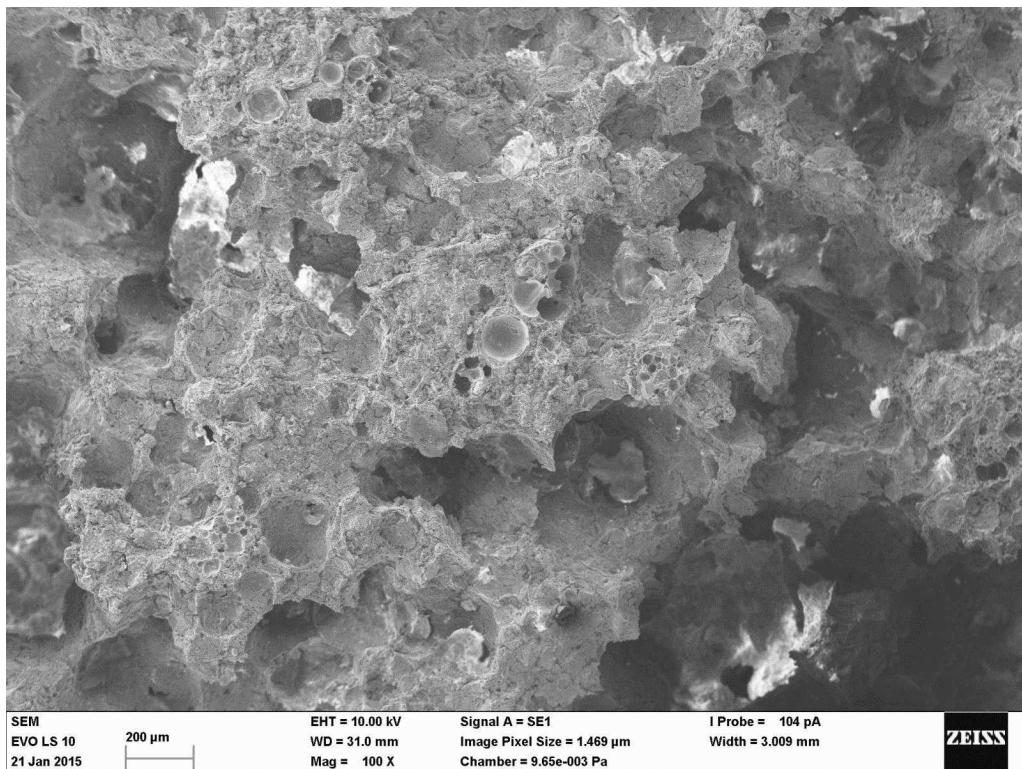
Shrnutím kapitoly 3.5 můžeme konstatovat, že optimální obsah tenzidu SCHM je 0,25 % a doba vylehčování je 10 min. Do této koncentrace tenzidu a doby vylehčování dosahuje střední velikost pórů hodnoty $230 \mu\text{m}$. Zvýšením koncentrace tenzidu a doby vylehčování dochází ke zvyšování velikosti pórů a destrukci krčků mezi póry. Výsledkem je ztráta mechanické pevnosti žárobetonu. Je patrné, že prodloužení doby vylehčování má za následek rychlejší ztrátu mech. pevností než vyšší koncentrace tenzidu.

3.6 Vliv kaolinu na mullitový ŽB

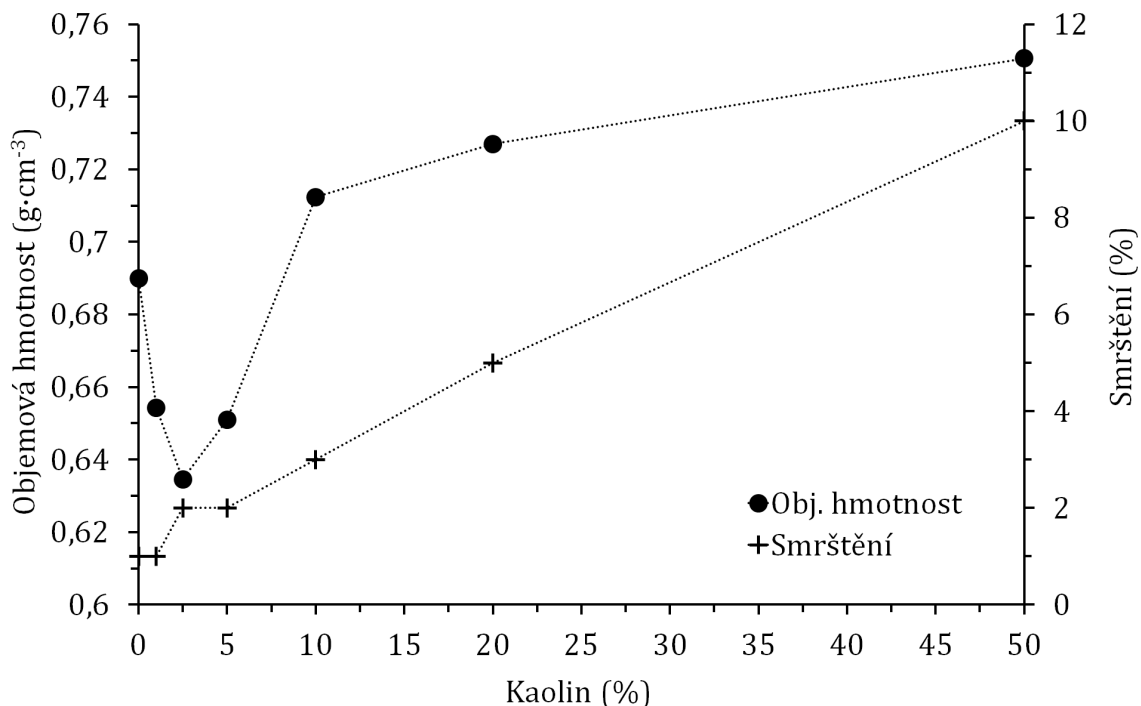
Z předchozích vzorků a analýz vyplývá, že se zásadně liší struktura porozity mezi žárobetonem s matrix na bázi reaktivních Al_2O_3 (Obr.3.37) a žárobetonem na bázi kaolinu (Obr.3.23). Kaolin vytváří značně uzavřenou téměř ideálně kulovou porozitu



Obr. 3.36: Vliv délky vylehčování ŽB na jeho PTL a PTO



Obr. 3.37: Vzhled struktury žárobetonu po 10 min vylehčování



Obr. 3.38: Závislost OH a smrštění na přidavku kaolinu v sušině

narozdíl od ŽB na bázi reaktivních Al_2O_3 , které mají porozitu otevřenou se značně deformovanými póry. Kulovitá porozita kaolinového žárobetonu výrazně zvyšuje mechanické pevnosti materiálu. Nicméně smrštění kaolinu během výpalu vytváří potíže s přípravou rozměrnějších vzorků.

Tato kapitola se bude zabývat kombinací mullitového ŽB v kombinaci s kaolinem. Mullitový ŽB by měl vytvářet kostru žárobetonu s nízkým smrštěním a náchylností na trhliny a kaolin by v této kostrě tvořil uzavřenou porozitu. Byly porovnávány různé typy přidavků kaolinu a lehčení. Sušení a výpal vzorků probíhal stejným režimem jako v případě kaolinových žárobetonů.

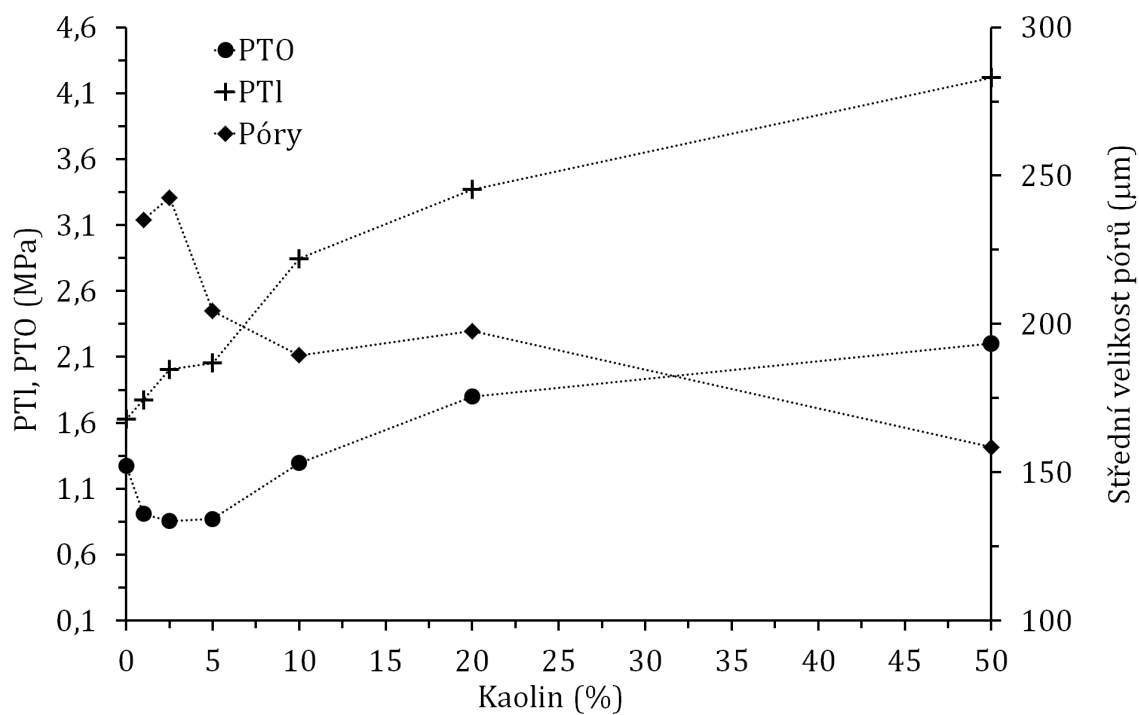
3.6.1 Přídavek kaolinu v sušině

Nejdříve byl testován přídavek kaolinu v sušině. Kaolin byl za sucha smíchán se surovinami za vzniku homogenní směsi.

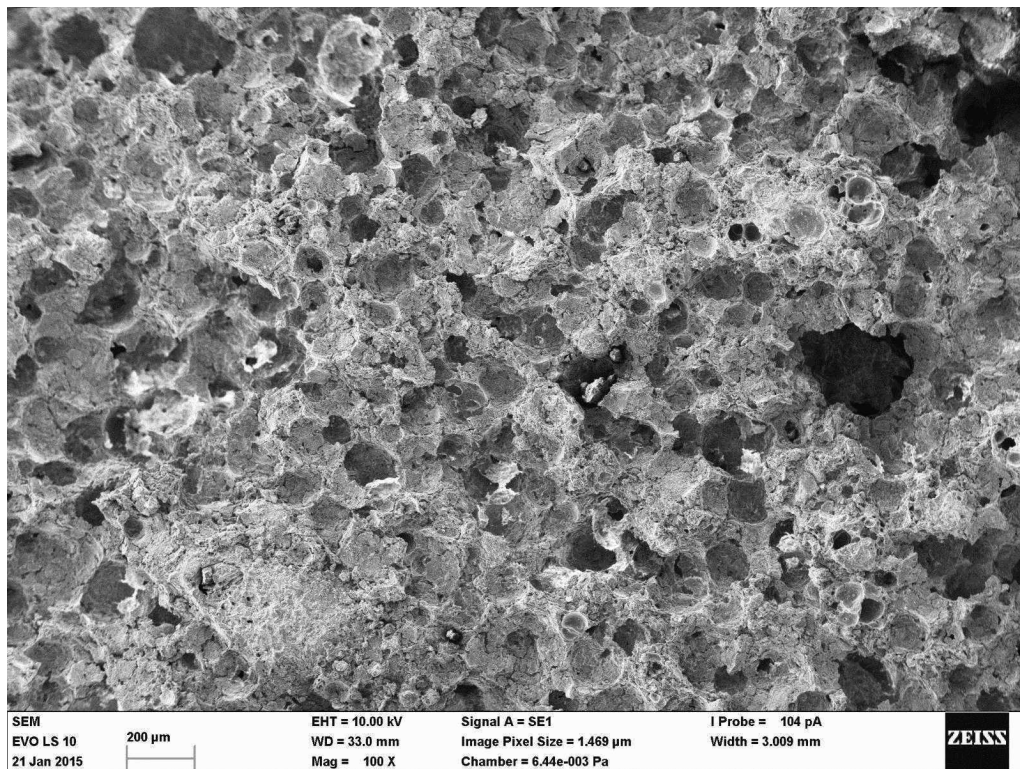
Vylehčování in-situ - tenzid SCHM

Vylehčování bylo prováděno in-situ mícháním postupem uvedeným v kapitole 3.5.

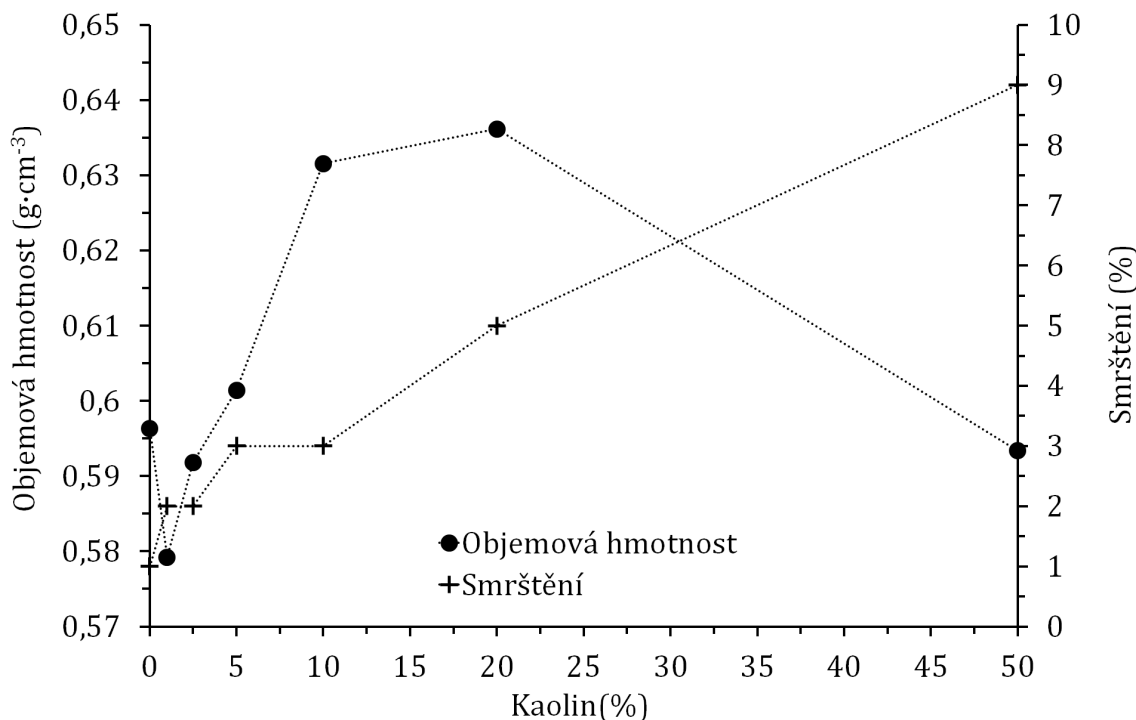
Přídavek kaolinu 2,5 % snížil OH žárobetonu (Obr.3.38) o 8 % proti referenčnímu vzorku bez kaolinu. Vyšší přidavky kaolinu způsobují nárůst OH. Smrštění ŽB se



Obr. 3.39: Závislost PTL a PTO na přídatku kaolinu v sušině



Obr. 3.40: Vzhled struktury žárobetonu s obsahem kaolinu 10 %



Obr. 3.41: Závislost OH a smrštění na přidavku kaolinu v sušině

přídavkem 10 % kaolinu zvyšuje z 1 na 3 %. Nárůst smrštění o 2 % je přímo úměrný přídavku kaolinu (10 % materiálu o smrštění 20 %).

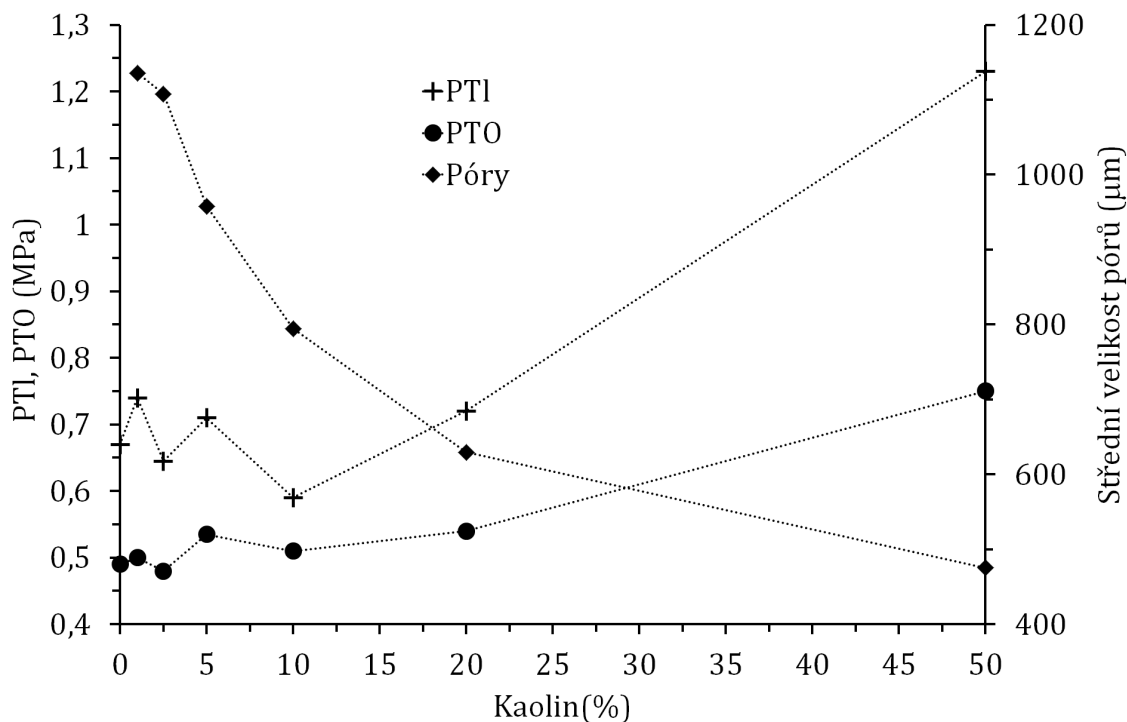
Pevnost v tlaku (Obr.3.39) s přidavkem kaolinu se lineárně zvyšovala i přes klesající OH. Nicméně PTO vykazuje stejný trend jako OH. Vyšší porozita více ovlivňuje PTO než PTL. Střední velikost pórů s rostoucím obsahem kaolinu klesala od 224 μm po 158 μm v případě 50% obsahu kaolinu. Trend klesající velikosti pórů se shoduje s trendem pozorovaným při vylehčování kaolinového žárobetonu.

Na snímku z elektronového mikroskopu (Obr.3.40) můžeme pozorovat otevřenou porozitu. Při porovnání snímku se vzorkem bez kaolinu (Obr.3.37) lze konstatovat, že tento typ přídavku způsobil vznik většího množství tvarově kulových pórů. Nevýrazný vliv kaolinu na strukturu a vlastnosti ŽB je zřejmě dán neochotou tenzidu SCHM vylehčovat kaolin, jak je uvedeno v kapitole 3.4.2.

Vylehčování vodnou pěnou - tenzid FOAM GA 285

Směs byla připravena stejně jako v předchozí kapitole. Postup se lišil v přidavku tenzidu. Místo SCHM byla použité vodná pěna připravená z 5% roztoku tenzidu FOAM GA 285.

Na základě výsledků z OH uvedených v grafu (Obr.3.41) můžeme konstatovat, že přídavek kaolinu na vylehčování žárobetonu pomocí vodné pěny nemá vliv.



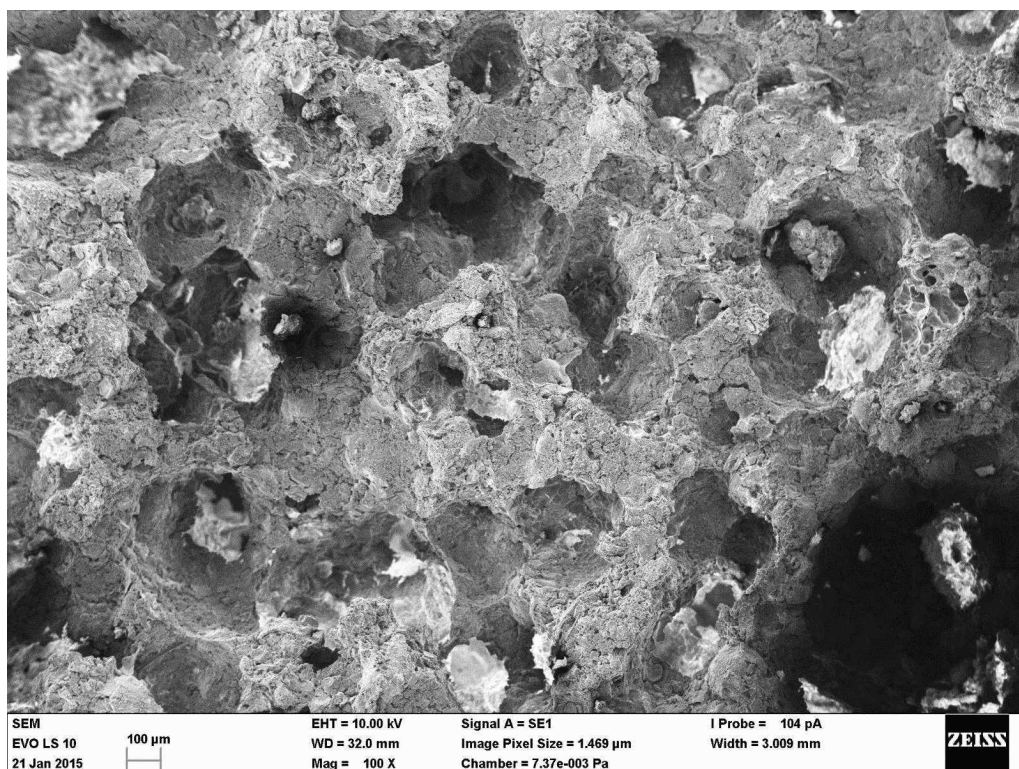
Obr. 3.42: Závislost PTL a PTO na přídatku kaolinu v sušině

S rostoucím obsahem kaolinu do 10 % docházelo k poklesu PTL z 0,67 MPa k 0,60 MPa. U vzorků s vyšším obsahem kaolinu již docházelo k nárůstu PTL až na 1,24 MPa v případě vzorku s obsahem kaolinu 50 %. (Obr.3.42). PTO se to 10 % kaolinu pohybovala okolo hodnoty 0,52 MPa. S dalším obsahem kaolinu vykazuje PTO rostoucí trend. Struktura porozity (Obr.3.43) je velmi podobná žárobetonu bez přídatku kaolinu. Obsahuje velké otevřené póry o nehomogenní velikosti. Póry jsou z velké části spojené a vytváří v materiálu dutiny.

Lze konstatovat, že kaolin v sušině nemá na vlastnosti vylehčovaného ŽB vodnou pěnou připravenou z roztoku tenzidu BASF, výrazný vliv.

3.6.2 Vylehčování žárobetonu kaolinovou pěnou

Kaolin dodaný v suché složce mullitového ŽB nevykazoval očekávané parametry. Matrix v suspenzi vytváří viskozní prostředí pro formaci kaolinu do stěny vodné pěny. V této kapitole byla vytvořena kaolinová pěna, kterou byl mullitový ŽB vylehčen. Do 2,5 % byl suchý kaolin dávkován přímo do vodné pěny. Od 5 % byla nejprve vytvořena kaolinová suspenze, která byla vodnou pěnou napěněna. Pro porovnání je uvedeno schéma (Obr.3.44) možného rozložení kaolinu ve vylehčeném ŽB pro přídatku kaolinu v sušině a v pěně. Na schématu je patrné, že částice matrix brání částicím kaolinu, aby se zformovaly do skeletu póru. Pokud se kaolin nejprve



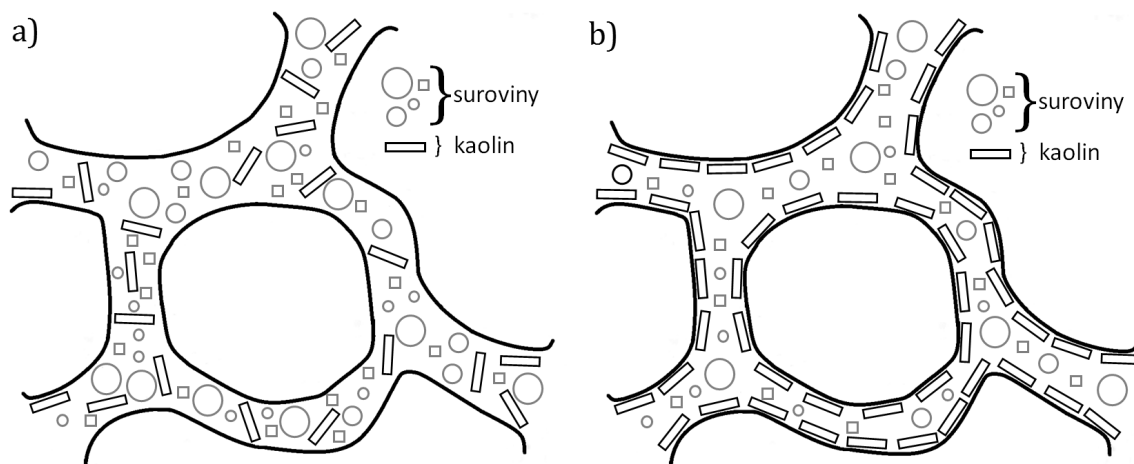
Obr. 3.43: Struktura žarobetonu ovlivněná 10% přídavkem kaolinu v sušině

smísí s vodnou pěnou, tak dojde k rozvolnění agregátů kaolinu a jejich zformování do vodného filmu póru. Do náhrady 20 % kaolinu surový žarobeton neztrácel při daném obsahu záměsové vody licí vlastnost při zaformování. Vyšší přídavky bylo nutné ztekucovat pomocí SP.

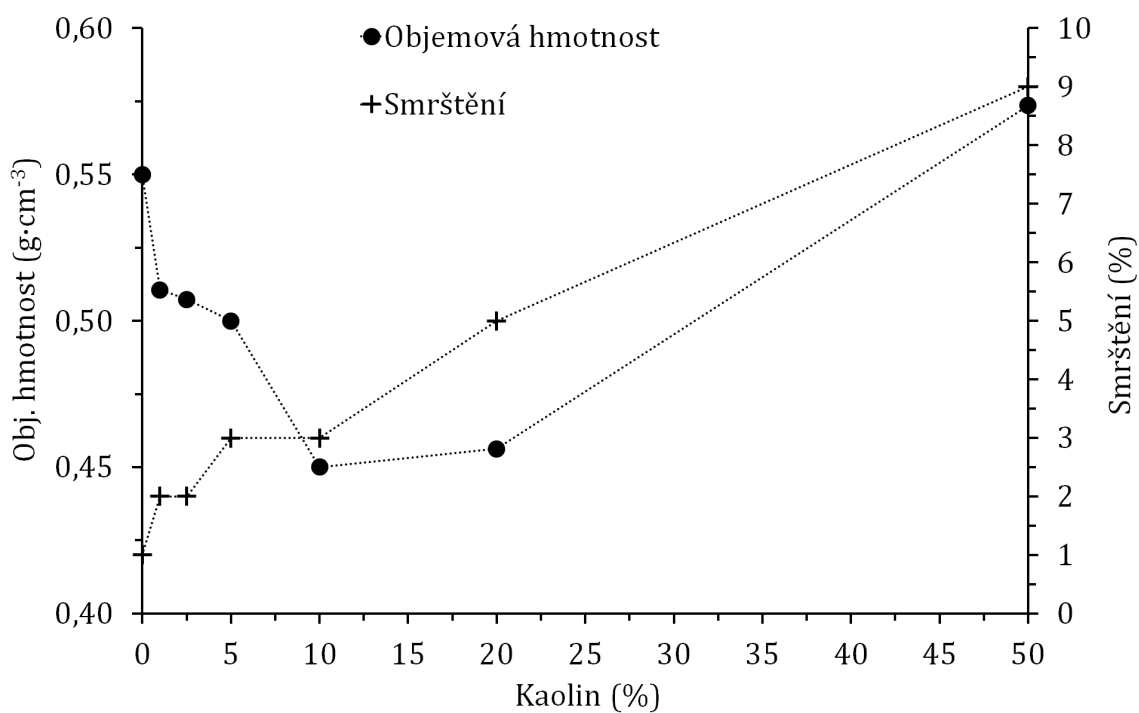
Výsledky ukazují (Obr.3.45), že i 10 % přídavek kaolinu ve formě pěny snižuje OH vypáleného žarobetonu. Smrštění ŽB s přídavkem kaolinu lineárně roste. Při porovnání s předchozím typem přídavku kaolinu můžeme konstatovat, že kaolinová pěna má nejvýraznější vliv na snižování OH ŽB.

Pevnost v tlaku klesla o 5 % proti referenčnímu vzorku pouze v případě přídavku 1 % kaolinu. Tento jev byl spjatý s poklesem OH o 6 %. U všech dalších přídavků došlo k nárůstu PTL i přes klesající OH. Výraznější pokles byl zaznamenán u PTO, kdy došlo k jejímu poklesu o 20 % v případě přídavku kaolinu 1 % a o 15 % v případě přídavku kaolinu 2,5 %. Od 5% přídavku kaolinu hodnota PTO narůstala nad PTO referenčního vzorku (bez kaolinové pěny).

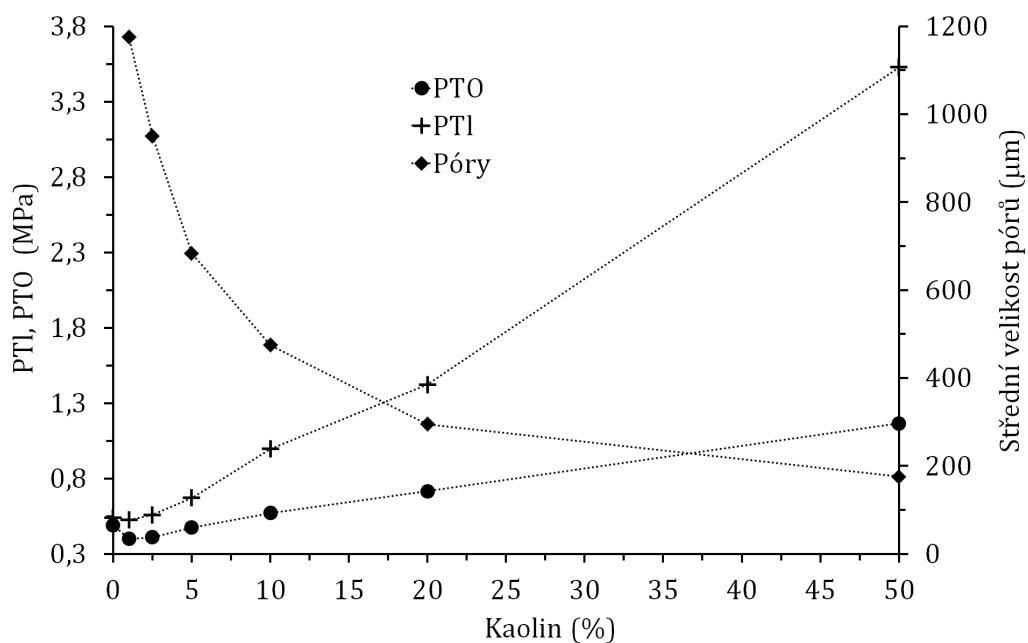
Struktura žarobetonu s 10 % kaolinu je uvedena na obrázku (Obr.3.47). Vzorek obsahuje kulovitou porozitu se třetinou otevřených pórů, zbylé póry jsou uzavřené. Střední velikost pórů je 168 μm . V porovnání s předchozím typem přídavku kaolinu a vylehčování ŽB je patrné, že dochází ke vzniku menších pórů a největšího podílu uzavřené porozity.



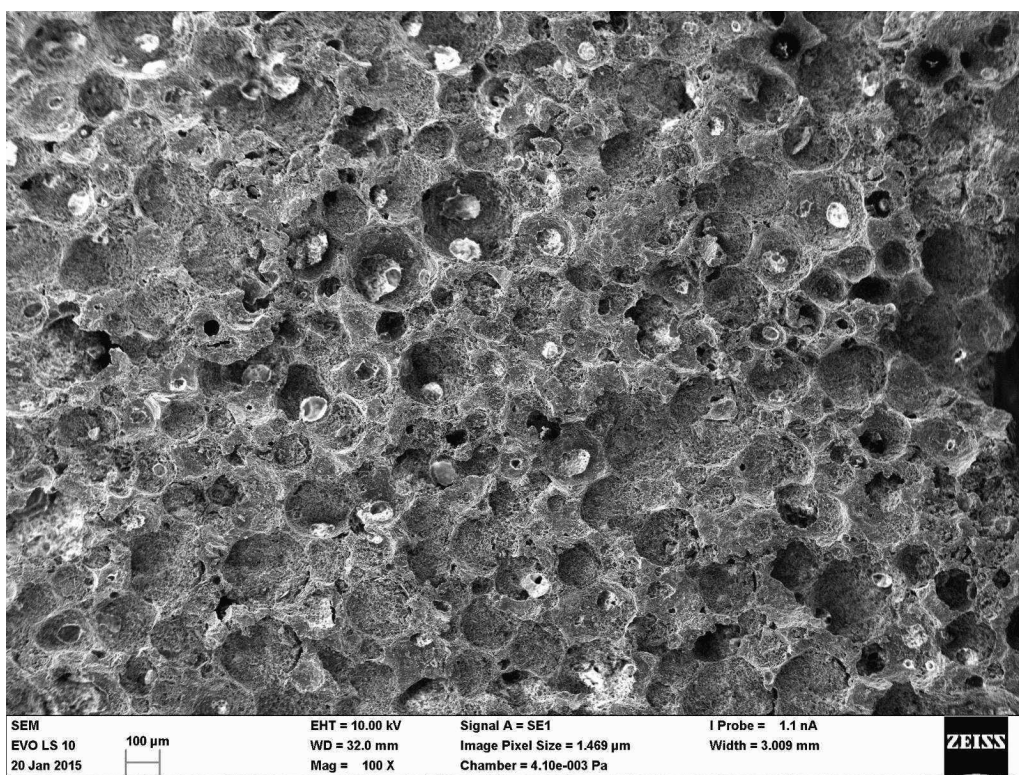
Obr. 3.44: Rozložení kaolinu v ŽB dle typu přídatku: a) v sušině b) v pěně



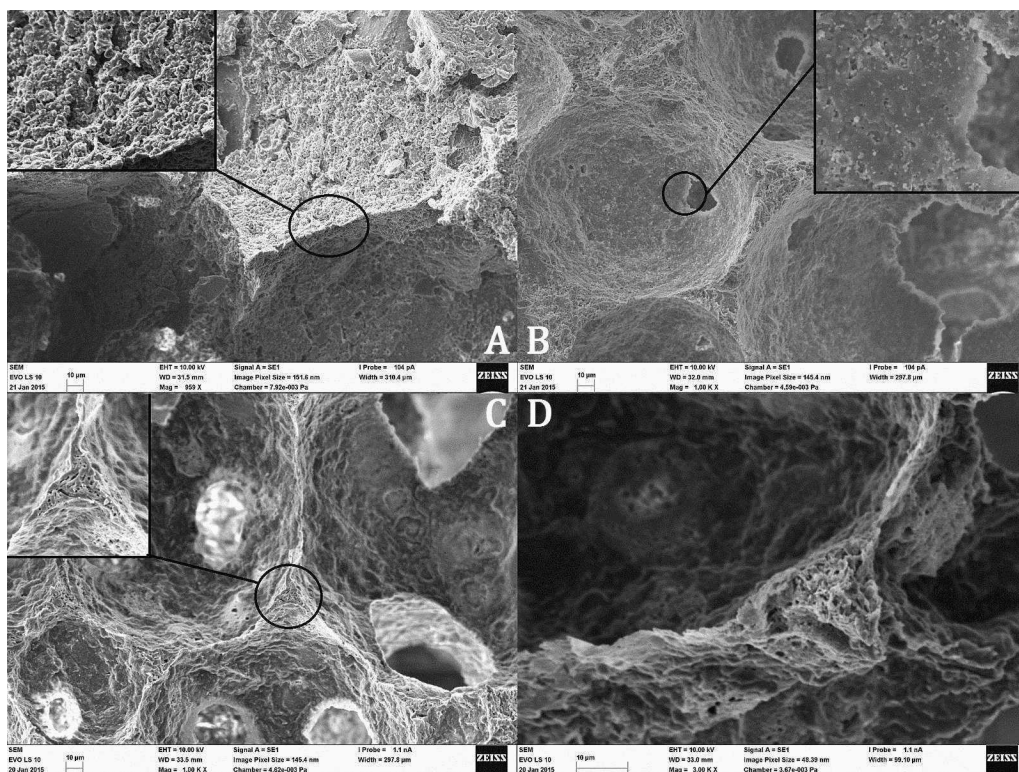
Obr. 3.45: Vliv přídatku BASF kaolinové pěny na OH a smrštění žárobetonu



Obr. 3.46: Vliv přidavku BASF kaolinové pěny na PTL a PTO žárobetonu



Obr. 3.47: Vliv přidavku BASF kaolinové pěny na PTL a PTO žárobetonu



Obr. 3.48: Porovnání vzorku a) bez b) 20 % c) 100 % d) 100 % kaolinu

Srovnání funkce kaolinu dle navrženého schématu (Obr.3.44) byla porovnána s reálnými vzorky. Složený snímek (Obr.3.48) zobrazuje stěnu póru vzorků bez kaolinu, s 20 % kaolinu a dva čistě kaolinové žárobetony. Části snímku a,b,c jsou nasnímány shodným tisícinásobným zvětšením, pro lepší vzhled stěny póru.

Část snímku A (Obr.3.48) představuje mullitový žárobeton, který má matrix složenou z reaktivních Al_2O_3 a křemičitého úletu. Materiál mezi dvěma póry se ztenčuje pod značným úhlem. V detailu je patrné, že se jedná o zkompatněné částice matrix s drsným reliéfem povrchu. Snímek B představuje žárobeton, kde bylo nahrazeno 20 % surovin kaolinem. Vzorky s kaolinem vytváří kulovitější tvar pórů, které jsou více uzavřené. Stěny jednotlivých pórů v porovnání ve vzorkem uvedeném v části A mají hladký reliéf povrchu. Na detailu lze pozorovat, jak jsou na stěně póru naskládány jednotlivé rozvolněné lamely kaolinu. V rozvolněném stavu mají tloušťku stěny v měřítku nanometrů[117], tedy někde na úrovni velikosti částic křemičitého úletu. Jejich hydrofilní povrch jim dává schopnost transportu i do nejtenších vodných filmů a tím porozitu uzavírat. Část snímku C zobrazuje kaolinový žárobeton č.4 z kapitoly 3.4.3. Kulová porozita podobná jako na části obrázku B. Nicméně čistý kaolin vytváří ještě kompaktnější vnitřní stěnu pórů. Otevřenější porozita oproti předchozímu vzorku je způsobena ztekucením kaolinové suspenze. Na detailu obrázku je vidět krček, který je tvořen naskládanými lamelami kaolinu. Poslední část obrázku

je nasnímána při větším zvětšení. V levé části je možné pozorovat jednotlivé lamely kaolinu, které byly naskládány do vodného filmu póru.

3.6.3 Kombinace kaolinového a mullitového žárobetonu

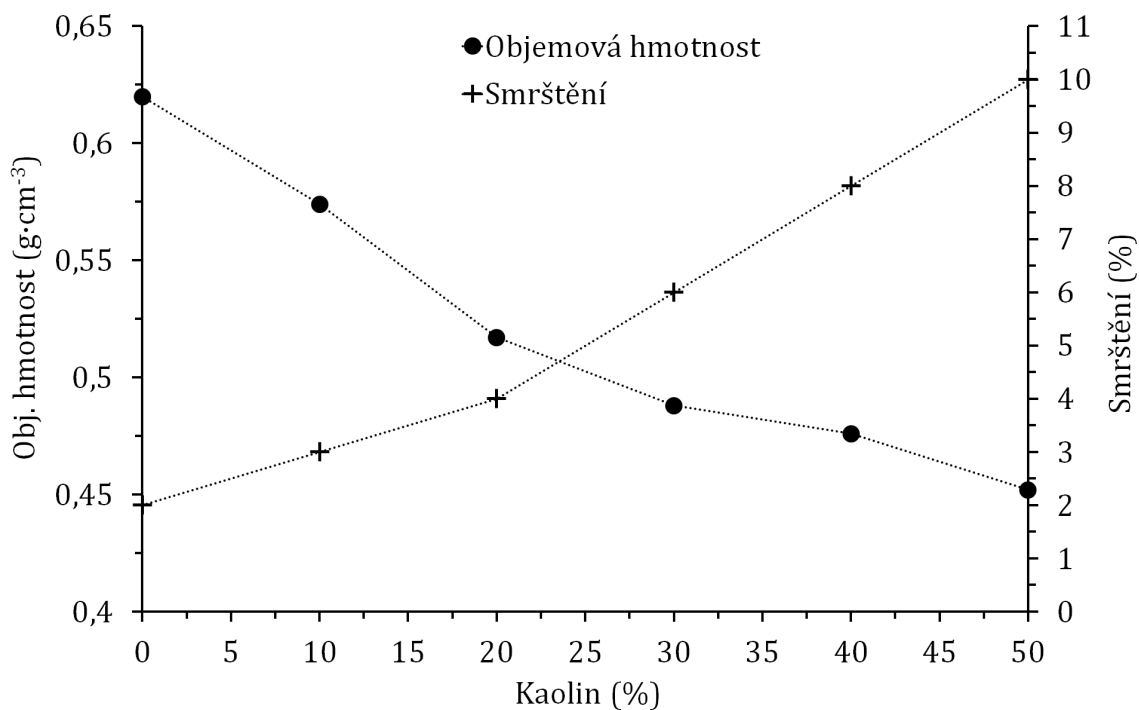
Na základě výsledků získaných v předchozí kapitole bylo zjištěno, že kaolinová pěna stabilizuje vylehčený žárobeton a uzavírá porozitu. Nicméně bylo pozorováno, že během vmíchávání pěny do hutné žárobetonové suspenze dochází k výrazné destrukci pěny v počátcích vmíchávání. Problém destrukce částečně spočíval v nízkém obsahu kaolinu ve vodné pění. Na základě těchto poznatků byla připravena série vzorků in-situ vylehčeného žárobetonu (kapitola.3.5), který byl dodatečně vylehčen kaolinovým žárobetonem (kapitola.3.4). V laboratorních podmínkách in-situ metoda dosáhla OH žárobetonu $620 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ při PTl 1,3 MPa. Kaolinový žárobeton (kapitola.3.4) dosáhl OH $411 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ při PTl 4,5 MPa, popřípadě s větším obsahem pěny OH $280 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ při PTl 1,9 MPa. Parametry připravené série vzorků jsou uvedeny na obrázcích (Obr.3.49) a (Obr.3.50). Smrštění má s obsahem kaolinového ŽB lineární nárůst a OH lineární pokles. Lineární pokles vykazuje i stření velikost pórů. Můžeme tedy konstatovat, že se jedná pouze o sčítání vlastností a nedochází k synergyckému jevu, který se očekával v případě urychlení hydratace kaolinem. Ten měl zamezit efektu stárnutí pěny. Pevnost v tlaku a tahu za ohybu vykazuje s obsahem kaolinového ŽB nárůst. Nicméně mezi 10–40 % je tento nárůst výrazně pomalejší než mezi 0–10 a 40–50 %.

Z předchozích poznatků o urychlení hydratace CAC kaolinem byla celá dávka součástí mullitového ŽB a kaolinový žárobeton neobsahoval CAC vůbec. Absence CAC v kaolinovém ŽB (teoreticky nejde o žárobeton, ale kaolinovou pěnu) umožnila míchání po dobu celých 10 min bez zvyšování viskozity vlivem urychlené hydratace CAC.

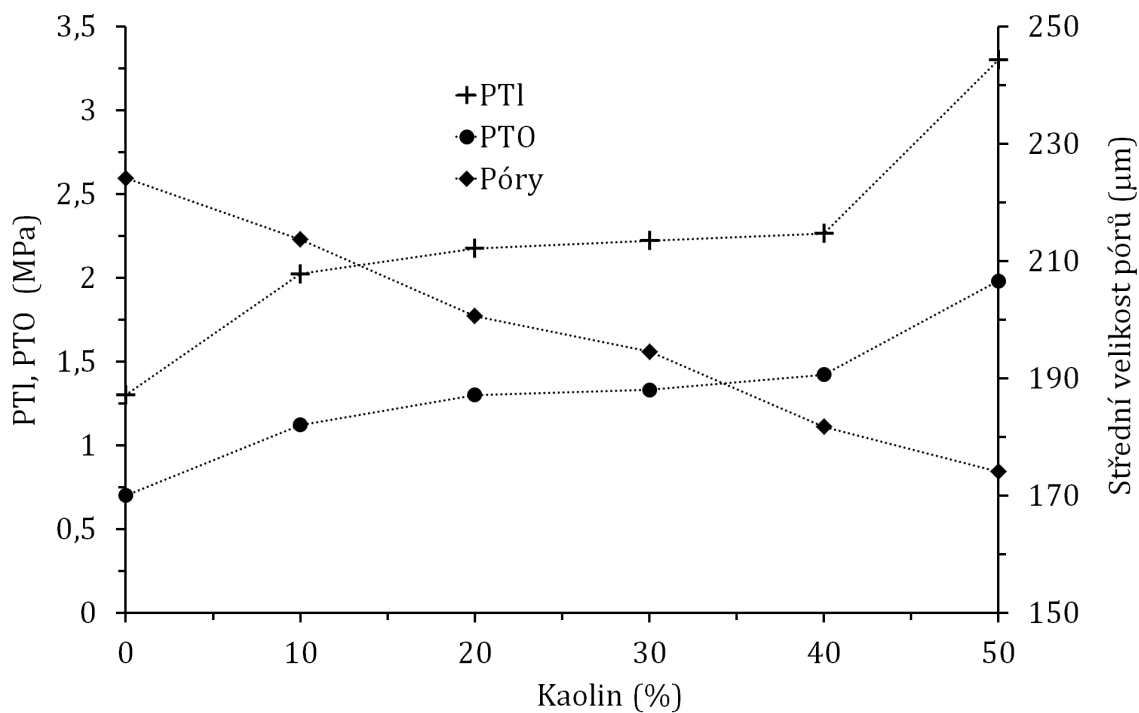
Byla vytvořena série vzorků, která obsahovala od 0–50 % kaolinového žárobetonu. Vzhled vzorků po výpalu je uveden na obrázku (Obr.3.51). Na první pohled je patrný nárůst objemu ŽB s přidavkem kaolinového žárobetonu. Všechny vzorky byly snadno odformovatelné s dostatečnými manipulačními pevnostmi. U těchto vzorků byla provedena analýza chemického (Tab.4.2) a mineralogického složení (Obr.4.48), která je uvedena v příloze.

3.6.4 Hydr. CAC v mullit. ŽB vylehčeným kaolinovým ŽB

Kaolinový žárobeton plní funkci stabilizátoru pěny. Byla provedena kalorimetrická analýza mullitových žárobetonů, které obsahovaly 0–50 % kaolinového žárobetonu.



Obr. 3.49: Vliv přidavku BASF kaolinové pěny na OH a smrštění žárobetonu



Obr. 3.50: Vliv přidavku BASF kaolinové pěny na OH a smrštění žárobetonu

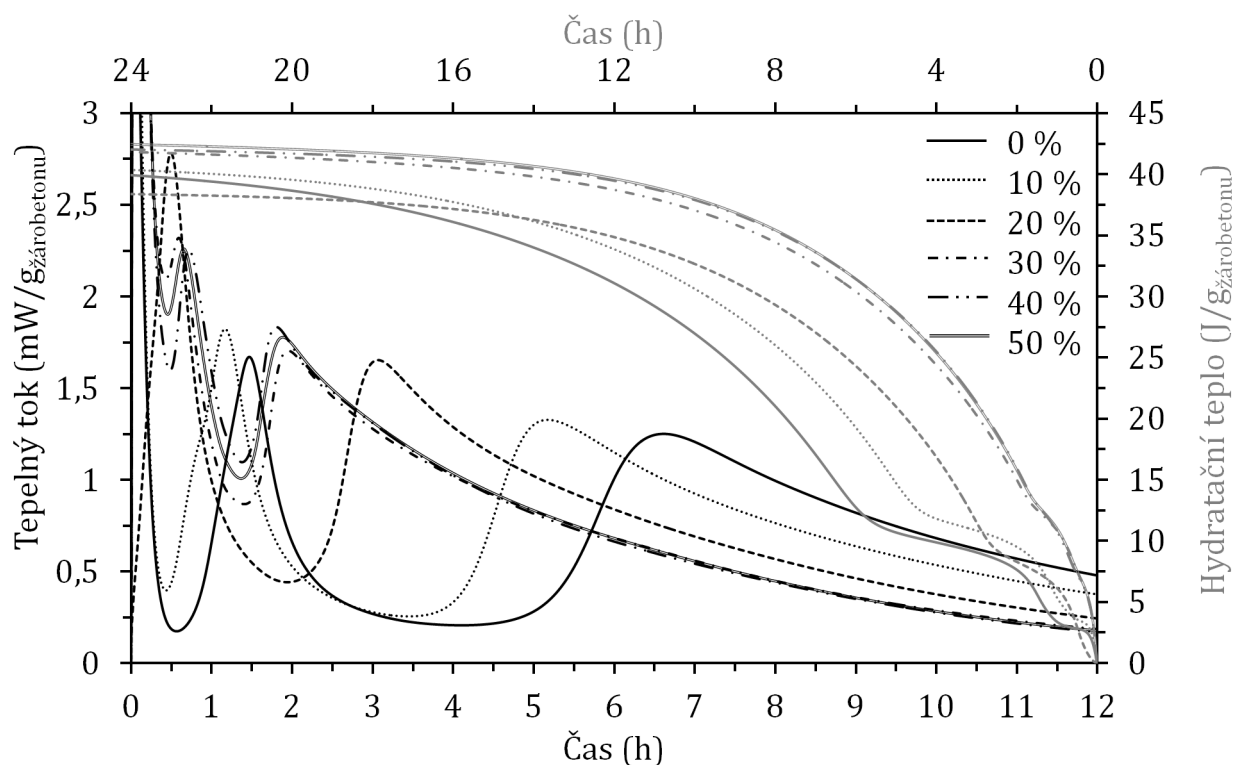


Obr. 3.51: Vzhled vzorků s rostoucím obsahem (10–50 a 100 %) kaolinového ŽB

Vzorky pro kalorimetrii byly připraveny tak, že obsahovaly vždy 16 g sušiny a adekvátní podíl záměsové vody, plastifikátoru a obou tenzidů. Směs byla v misce míchána po dobu 30 s. Navážka byla volena, tak aby vždy odpovídala 5 g sušiny, tedy obsahovala vždy stejné množství CAC. Delší doba míchání způsobovala výrazné napěňování ŽB, které bylo nežádoucí pro měření izotermického kalorimetru.

Z grafu (Obr.3.52) je patrné, že kalorimetrická křivka žárobetonu obsahuje tři hydratační píky. Měření bylo provedeno bez AdMix ampulí a promíchání surovin se záměsovou vodou probíhalo mimo kalorimetr. První hydratační pík je tvořen zejména temperací vzorku na teplotu měření. Druhý a třetí pík reprezentuje hydratační procesy. Vzorek s 20 % kaolinu neobsahuje první hydratační pík. Toto bylo způsobeno shodnou teplotou reference a vzorku při vložení do kalorimetru a došlo k vykompenzování temperačního tepla. Jedná se téměř o ideální stav, který u ostatních vzorků nenastal. Tento proces je patrný i na křivce celkového hydratačního tepla, kdy na začátku u tohoto vzorku dochází jakoby ke zpoždění a následně chybí $2,5 \text{ J} \cdot \text{g}_{\text{ŽB}}^{-1}$ temperačního tepla. Absence tohoto tepla je patrná i po 12 h hydratace.

Vzorek bez kaolinového ŽB dosáhl druhého maxima v čase 1,5 h a třetího v čase 6,5 h. Po 24 h tuhnutí je hydratace téměř u konce, proto není třeba vzorky odformovávat déle než po 24 h od zamíchání. Vzorek s obsahem kaolinového žárobetonu 20 % dosahuje maxima druhého (v tomto případě prvního) hydratačního píku po 37 min od zamíchání. Lze předpokládat, že by se minimum tepelného toku v indukční periodě nacházelo přibližně v polovině, tedy po 16 min. Tento časový interval je optimální pro zajištění doby zamíchání a odformování surového žárobetonu a zároveň dostatečně rychlý pro fixaci pěnové struktury. Vyšší přídatky kaolinového žárobetonu hydrataci výrazněji neurychlují, proto jsou z hlediska hydratace zbytečné. Z hlediska urychlení hydratace CAC je optimální obsah kaolinu v ŽB 20 %.



Obr. 3.52: Vliv kaolinového ŽB v mullitovém ŽB na hydrataci CAC

Při porovnání hydratační křivky žárobetonu bez obsahu kaolinu je patrné, že se z dílčích kalorimetrických analýz nejvíce podobá vzorku Secaru 71 s 80 % mikro-siliky. Můžeme tedy tvrdit, že látkou primárně ovlivňující mechanismus hydratace Secaru 71 v žárobetonu je mikro-silika. Ostatní přísady mají na hydrataci sekundární efekt.

V případě této analýzy je patrný pozitivní efekt kaolinu, který urychluje hydrataci cementu a umožňuje rychleji zafixovat pěnovou strukturu žárobetonu.

3.7 Vlastnosti žárobetonu v závislosti na výšce sloupce

Vlastnosti žárobetonu (velikost pórů, PTL, OH a smrštění) byly sledovány v závislosti sloupce o výšce 80 cm. Surový žárobeton je nesen vzduchem uzavřeným do pórů pěny. Vzduch je směs plynů, které se vlivem vnějších sil snadno stlačují. Na základě výpočtu změny objemu póru z Boyleova-Mariottova zákona (3.1) dojde v 80 cm sloupce ke zmenšení pórů v případě surového mullitového žárobetonu (OH $1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) o $1 \mu\text{m}$. Vliv hydrostatického tlaku na ŽB lze tedy zanedbat.

$$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2 \quad (3.1)$$

Tab. 3.18: Vlastnosti žárobetonů na výšce sloupce

Sloupec (cm)	0	10	20	20	40	50	60	70	80
Kaolinový ŽB									
Póry D_{50} (μm)	135	130	122	129	128	131	127	120	128
PTI (MPa)	4,11	3,94	3,77	4,02	4,11	3,84	3,93	3,92	3,87
OH ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	335	347	345	334	336	341	341	337	341
Smrštění (%)	17	17	17	17	17	17	17	17	17
Mullit + kaolin									
Póry D_{50} (μm)	202	197	195	190	185	184	185	177	172
PTI (MPa)	1,70	1,68	1,84	1,5	1,46	1,44	1,41	1,42	1,41
OH ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	580	577	576	584	585	598	606	610	602
Smrštění (%)	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Mullitový ŽB									
Póry D_{50} (μm)	228	220	221	211	201	195	184	178	170
PTI (MPa)	1,61	1,65	1,65	1,56	1,54	1,43	1,48	1,32	1,33
OH ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	643	650	648	662	658	669	671	680	684
Smrštění (%)	2	2	2	2	2	2	2	2	2

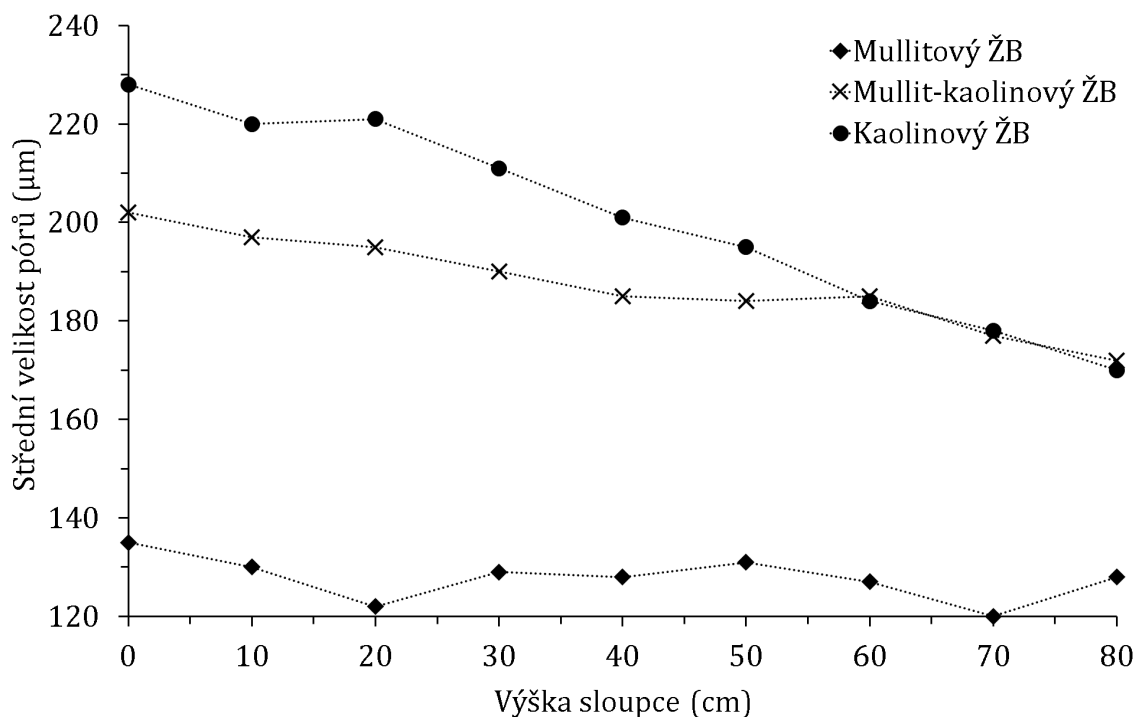
Analýza byla provedena pro žárobeton kaolinový, mullitový a mullitový vylehčený kaolinovým ŽB. Výsledky jsou uvedeny v tabulce (Tab.3.18) a v grafech (Obr.3.53, v příloze Obr.4.49 a 4.50). Z výsledků vyplývá, že kaolinový žárobeton dosahuje téměř stejných vlastností na povrchu až po 80 cm sloupec, tedy s mocností vrstvy téměř nemění svoje vlastnosti.

Vlastnosti mullitového žárobetonu se s výškou sloupce mění. Dosahuje střední velikost pórů hodnoty $277 \mu\text{m}$, PTL 1,61 MPa, OH $684 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a smrštění po výpalu 2 %. S výškou sloupce dochází k poklesu střední velikosti pórů $203 \mu\text{m}$ a PTL 1,31 MPa. Objemová hmotnost roste $643\text{--}684 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Smrštění po výpalu dosahuje hodnoty 2 % v celém měřeném rozsahu sloupce. Pokles velikosti pórů a nárůst OH je pravděpodobně způsoben stékáním materiálu vlivem gravitačního působení na surový ŽB.

Mullitový žárobeton vylehčený kaolinovým ŽB vykazoval podobný trend jako mullitový ŽB. Nicméně rozdíly mezi změnou OH a velikosti pórů byly vlivem kaolinu menší.

3.8 Procesy v žárobetonu během výpalu

Chemické procesy v žárobetonu během výpalu byly sledovány pomocí TG-DTA analýzy. Záznam analýzy je uveden obrázku (Obr.3.54). V tabulce (Tab.3.19) jsou uve-



Obr. 3.53: Závislost střední velikosti pórů na sloupci ŽB

deny teploty rozkladu možných hydratačních produktů.[55][179][201] Ze vzorků do 100 °C dochází k uvolňování volné vody a vody z amorfních (gelových) hydrátů.[202] Mezi 100–350 °C dochází k uvolňování vázané vody z krystalických hydratačních produktů cementu.[203][204] Rozložené hydráty zvyšují permeabilitu ŽB.[19] Pík při 500 °C je spojen s dehydroxylací kaolinitu a v oblasti 988 °C a s krystalizací fáze defektního spinelu.[16][194][205][206][207][208] Tenzidy BASF a SCHM se během výpalu odpařují při 230 °C a SP CE40W vyhořívá během vícero kroků v oblasti mezi 460 a 800 °C. Naměřená data jsou uvedena v příloze (Obr.4.51). Hrb při 580 °C může být exotermický děj vyhořívání SP CE40W v endotermickém píku dehydroxylace kaolinitu.[209]

Vlivem stejného sušení všech vzorků lze považovat obsah volné vody za stejný a lze zanedbat. Rozklad hydrátů v kaolinovém žárobetonu způsobil pokles hmotnosti 2,2 %, v mullitovém žárobetonu 3,0 % a v mullitovém s obsahem kaolinu 3,9 %. Výsledky se shodují s daty uvedenými v kapitole 3.3.2 a říkají, že mikrosilika se účastní hydratace za tvorby hydrátů. V případě vylehčení mullitového s pomocí kaolinového žárobetonu je pokles hmotnosti v oblasti hydratačních produktu nejvyšší. Nicméně hmotností rozdíl hydratačních produktů 0,9 % proti mullitovému žárobetonu přibližně odpovídá množství odpařeného tenzidu BASF, který je obsažen v kaolinovém žárobetonu.

Tab. 3.19: Teplotní stabilita možných hydrátů

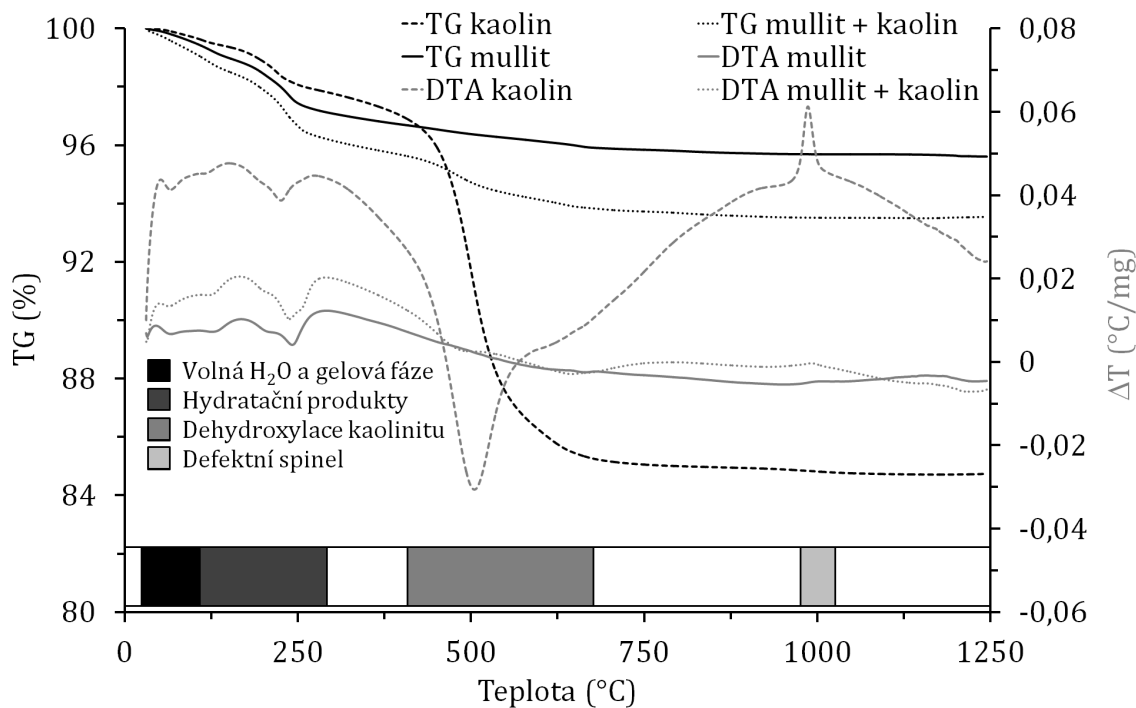
Dehydratovaná fáze	Teplota rozkladu (°C)
AH _x – gel	100
CSH – gel	50–130
C ₂ ASH ₈	140–200
CAH ₁₀	120
AH ₃ – gibbsit	210–300
C ₂ AH ₈	170–195
C ₃ AH ₆	240–370

Hmotnostní pokles 13 % na TG křivce (350–650 °C) je spojen s dehydroxylací kaolinitu. Tento proces probíhá nejrychleji při 499,6 °C a projevuje se ostrým píkem na DTA křivce. Žároveton na bázi mullitu neobsahuje kaolin a proto je TG i DTA křivka tohoto děje prostá. Pokles hmotnosti 2,65 % mullitového ŽB s obsahem kaolinu proti mulitovému ŽB přesně odpovídá obsahu kaolinu 20 %.

Pík krystalizace defektního spinelu je jasně patrný na DTA křivce v případě kaolinového ŽB. V případě mullitového žárobetonu s kaolinem k tomuto procesu také dochází, ale pík je méně výrazný. Mullitový ŽB tento proces neobsahuje.

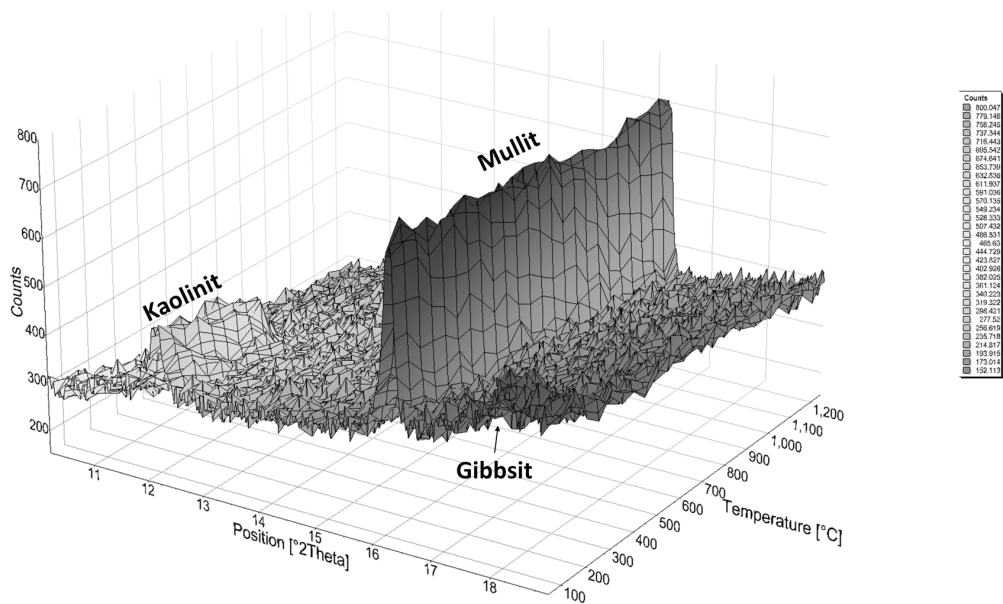
Sledování vývoje fázového složení mullitového žárobetonu vylehčeného kaolinovým žárobetonem bylo sledováno pomocí vysokoteplotní rentgenové difraktometrie (Obr.3.55 a 3.56). Na prvním obrázku je v oblasti 13 ° pík kaolinitu, který vlivem dehydroxylace při 450 °C postupně vymizí. Pík při úhlu 16,3 ° přísluší mullitu, který je obsažen v ostřivu zlom 0–1. Množství je přibližně konstantní až do 1000 °C. Nad touto teplotou dochází ke zvyšování obsahu mullitu, které je způsobeno jeho krystalizací z kaolinitu. Široký nevýrazný pík při úhlu 18,3 ° je způsoben gibsitem, který dehydratuje přibližně při 250 °C. Teploty dehydroxylace kaolinitu a dehydratace gibbsitu se shodují s daty neměřenými pomocí TG–DTA analýzy.

Na druhém obrázku je patrný při úhlu 21,6 ° výrazný pík kristobalitu. Do 100 °C je jeho obsah konstantní, nad touto teplotou dochází k nárůstu jeho obsahu až do teploty 350 °C. Při porovnání s DTA analýzou dochází k nárůstu této fáze během dehydratace hydratačních produktů.[67] Na základě tohoto tvrzení můžeme usuzovat, že hydráty obsahují SiO₂ a výsledky se shodují s publikovanými výsledky.[180] Do 1000 °C je jeho obsah konstantní a od 1000–1200 °C dochází ke krystalizaci kristobalitu z amorfního SiO₂ vzniklého během krystalizace mullitu z dehydroxylovaného kaolinitu. Nad 1200 °C již dochází k poklesu obsahu kristobalitu, protože reaguje s korundem za vzniku mullitu. Pík v oblasti 25,5 ° přísluší korundu. Množství korundu je konstantní do 1000 °C a nad touto teplotou mírně klesá vlivem reakce s kristobalitem za vzniku mullitu. Pík při úhlu 26,5 ° je způsoben přítomností kře-

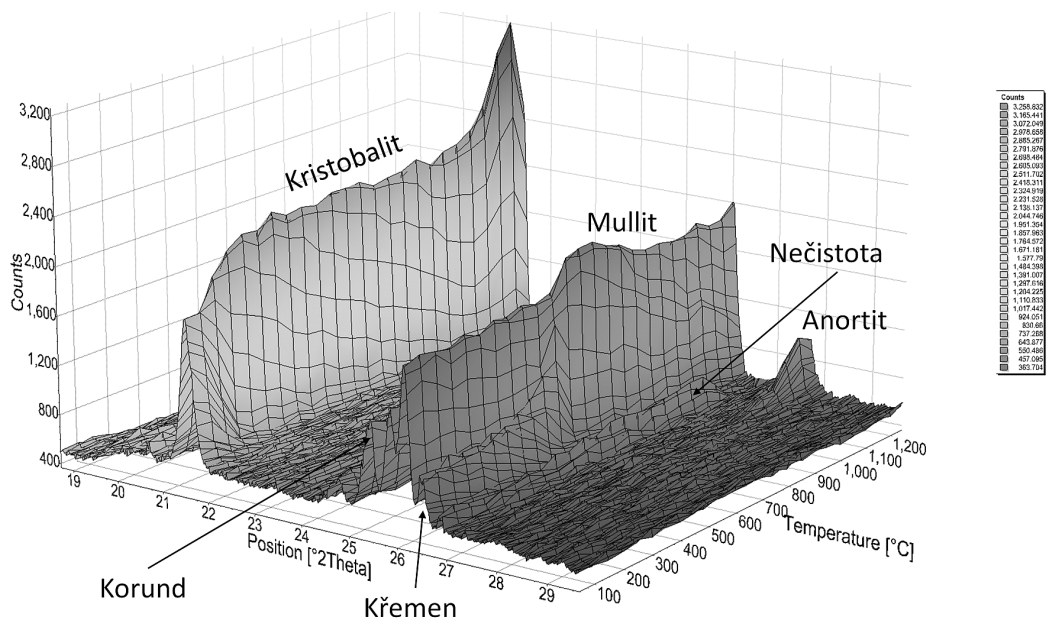


Obr. 3.54: DTA analýza žárobetonů

meně, nicméně při 573 °C dochází k jeho fázové transformaci z β na α modifikaci (Obr.1.4), který způsobí posun tohoto píku a při této teplotě se sloučí s píkem mullitu. To způsobí, že fiktivně vypadá jakoby při této teplotě docházelo k nárůstu obsahu mullitu. Nicméně se jedná pouze o příspěvek hexagonální modifikace křemene. Nevýrazný pík vedle píku křemene je způsoben nečistotou v měřicím přístroji. Poslední pík přísluší vápenatému živci (anortitu), který se začíná tvořit od 950 po 1200 °C.



Obr. 3.55: Vývoj fázového složení během výpalu žárobetonu



Obr. 3.56: Vývoj fázového složení během výpalu žárobetonu

4 ZÁVĚR

Motivací této práce bylo nalezení vhodné metody vylehčování žárovzdorného materiálu, která nevyžadovala speciální chemikálie, metody a zařízení. Úvahou byla zvolena technika napěňování tenzidem. Narozdíl od technik využívající vyhořivací látky nebo lehčiva jako perlit, není třeba skladovat velké objemy surovin a lze na napěňování pohlížet jako na metodu, která využívá nakonec jako lehčivo všude přítomný vzduch. V dostupné literatuře je tato metoda používána především pro přípravu pokročilé porézní keramiky. Ovšem fixace je prováděna pomocí škrobů za zvýšené teploty. Tato technologie je pro průmyslové využití žárobetonů nevhodná a proto v této práci byl pro fixaci pěnové struktury použit hlinitanový cement.

Experimentální část práce je zaměřena na popis stability vodné pěny připravené z vodného roztoku tenzidu, vlivu jednotlivých složek celkového žárobetonu na hydrataci hlinitanového cementu a nakonec na přípravu samotných žárobetonů a popis jejich vlastností. Nejprve byl sledován vliv koncentrace tenzidu na stabilitu připravené pěny. Kde bylo pozorováno, že pěna připravená z roztoku tenzidu SCHM je výrazně stabilnější než pěna připravená pomocí tenzidu FOAM GA 285. Stabilita čisté vodné pěny byla obecně nejvyšší při nízkých koncentracích tenzidů. Byla testována stabilizace vodných pěn pomocí polymerních roztoků a kationaktivního tenzidu. Nejeftivnější stabilizaci vykazovala karboxymethylcelulóza a kationaktivní tenzid CTAB. Nicméně se ukázalo, že vysoký stabilizační účinek pěny těchto látek je vykoupěn výrazným ovlivněním důležitých parametrů jako je hydratace nebo reologie. Na základě výsledků byl jako optimální stabilizátor zvolen 0,1 % roztok CMC. Vyšší přídavky CMC stabilitu pěny zvýšily, ale výrazně zpomalily hydrataci CAC.

Ovlivnění hydratace bylo sledováno na CAC Secar 71, který je pro svůj obsah ~70 % Al_2O_3 určen pro použití v žárovzdorných aplikacích. Tenzidy obecně hydrataci CAC urychlují (FOAM GA 285 více než SCHM) bez zásadního vlivu na kvantitativní průběh hydratace. Karboxymethylcelulóza výrazně retarduje hydrataci CAC. Hlavně na základě kalorimetrie byl vybrán optimální obsah CMC na 0,1 %. Nicméně se ukázalo, že pokud je v systému přítomen i tenzid, tak je efekt zpomalení hydratace mnohem výraznější. Při obsahu 0,1 % CMC došlo k prodloužení indukční periody na dvojnásobek a zpomalení je výraznější než stabilizační účinek. Stabilizátor CTAB hydrataci CAC téměř neovlivnil, nicméně se ukázalo, že vysoká stabilita spojená s vysokou tloušťkou vodného filmu je spojena s rapidním poklesem tokových vlastností a vylehčený žárobeton nelze považovat za litý. Ovlivnění hydratace „filler efektem“ bylo pozorováno u kaolinu, metakaolinu, reaktivních alumin a zlomu. Míra ovlivnění (urychlení) byla závislá na velikosti a struktuře povrchu částic příměsi. Nejvýraznější ovlivnění bylo pozorováno v případě kaolinu, kdy při jeho obsahu 80 % došlo k vymizení indukční periody. Nejmenší vliv na hydrataci

měl zlom 0–1. Zásadní vliv na hydrataci CAC měla mikrosilika, která při obsahu $\geq 80\%$ způsobila změnu ve tvorbě hydratačních produktů z jednoho do dvou kroků. Na základě XRD analýzy bylo zjištěno, že nejprve dochází k tvorbě krystalické fáze C_2AH_8 dle zjištění TG – DTA analýzy rozpouští za vzniku C_2ASH_8 . Tím, že se mikrosilika účastní hydratace CAC vzniká víc hydratačních produktů, které byly potvrzeny DTA analýzou a přispívají k vyšším manipulativním pevnostem.

Z literatury bylo zjištěno, že kaolin v přítomnosti tenzidu má schopnost rozvolnění aglomerátů, které se vlivem jeho hydrofilního povrchu uspořádají do vodného filmu pěny. Bighamovské chování kaolinové pěny neumožňuje kaolin bez ztekucení odlévat. Ovšem ztekucený kaolin vytváří otevřené póry. Pomocí analýz bylo zjištěno, že pro kaolinový ŽB je optimální obsah CAC 10 % a 600 ml pěny připravené z roztohu tenzidu FOAM GA 285. Tento žárobeton dosahoval po výpalu OH $417\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, PTL 4,1 MPa, střední velikosti pórů $127\ \mu\text{m}$ a smrštění po výpalu 17 %. Výrazné smrštění způsobovalo tvorbu trhlin po výpalu. Smrštění bylo eliminováno nahrazením části kaolinu složkami s nižším smrštěním během výpalu.

Dále bylo testováno in-situ vylehčování žárobetonové suspenze intenzivním mícháním s pomocí tenzidu SCHM. Výsledky říkají, že optimální množství tenzidu (vztažené na suchou složku) je 0,25 % a doba míchání 10 min. Tato technika vytváří žárobeton s otevřenou porozitou s OH $700\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, PTL 2,8 MPa, střední velikosti pórů $230\ \mu\text{m}$ a smrštěním 1 %. Nižší OH než $700\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ jsou spojeny s poklesem PTL a nárůstem otevřené porozity, kdy dochází výraznému ztenčení nebo až k destrukci krčků mezi bublinami. Tento problém byl řešen myšlenkou kombinace lehčení in-situ a kaolinovým žárobetonem.

Bylo otestováno několik typů dávkování kaolinu. Jako nejvhodnější byl zvolen přírůstek kaolinového žárobetonu navrženého v kapitole 3.4 do in-situ vylehčeného mullitového žárobetonu. Cement, který měl obsahovat kaolinový žárobeton byl součástí mullitového žárobetonu, aby kaolin neurychloval hydrataci CAC během míchání. Výsledkem byl žárobeton, který byl kombinací vlastností kaolinového a mullitového žárobetonu. Nicméně, nebyl pozorován očekávaný synergický vliv kaolinu na střední velikost pórů výsledného žárobetonu, ale rozdíl střední velikosti pórů se v závislosti na výšce sloupce žárobetonu snižoval. Při 20% obsahu kaolinu ve formě kaolinového žárobetonu se podařilo připravit ŽB o OH $517\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ o střední velikosti pórů $200\ \mu\text{m}$, PTL 2,2 MPa a smrštění 4 %.

Závěrem lze konstatovat, že metoda napěňování je vhodná pro přípravu litých izolačních žárobetonů. Ovšem pro dosažení optimálních parametrů bylo nezbytné zkombinovat dva dílčí žárobeton, typy napěňování a využít pozitivní vlastnosti jednoho, aby vykompenzoval negativní vlastnosti druhého a tím bylo umožněno jeho možné použití v průmyslové sféře.

LITERATURA

- [1] HLAVÁČ, J.: *Základy technologie silikátů*, SNTL, 1988, 516 s. ISBN 04-816-88
- [2] Introduction to ceramics. *Technical Information Manager American Ceramic Society*. <<http://web.archive.org/web/20060815173829/http://www.newi.ac.uk/buckleyc/ceramics.htm>>
- [3] SILVA A. P., A. M. SEGADES, D. G. PINTO, L. A. OLIVEIRA a T. C. DEVEZAS.: Effect of particle size distribution and calcium aluminate cement on the rheological behaviour of all-alumina refractory castables. *Powder Technology*. 2012, 226, 107-113
- [4] NOURI-KHEZRABAD M., M.A.L. BRAULIO, V.C. PANDOLFELLI, F. GOLESTANI-FARD a H.R. REZAIE.: Nano-bonded refractory castables. *Ceramics International*. 2013, 39(4), 3479-3497
- [5] SAKO E.Y., M.A.L. BRAULIO, V.C. PANDOLFELLI, M. ZHANG a P. LIAN.: How effective is the addition of nanoscaled particles to alumina–magnesia refractory castables? *Ceramics International* . 2012, 38(6), 5157-5164
- [6] ZOU Y., A. HUANG, H. GU, M. ZHANG a P. LIAN.: Effects of particle distribution of matrix on microstructure and slag resistance of lightweight Al₂O₃–MgO castables. *Ceramics International*. 2016, 42(1), 1964-1972
- [7] BENGISU M.: *Engineering ceramics*. New York: Springer, c2001, xxi, 620 p.. ISBN 35-406-7687-2.
- [8] KONAN K.L., C. PEYRATOUT, M. CERBELAUD, A. SMITH, J. BONNET a A. JACQUET.: Influence of two dispersants on the rheological behavior of kaolin and illite in concentrated calcium hydroxide dispersions. *Applied Clay Science*. 2008, vol. 42, 1-2, s. 252-257
- [9] MARCO. P., J. LABANDA, J. LLORENS, A. SMITH, J. BONNET a A. JACQUET.: The effects of some polyelectrolyte chemical compositions on the rheological behaviour of kaolin suspensions. *Powder Technology*. 2004, vol. 148, issue 1, s. 43-47
- [10] HANYKÝŘ, V. a J. KUTZENDÖRFER.: *Technologie keramiky*, Vega s.r.o., 2000
- [11] EDITED BY CHARLES A. SCHACHT.: *Refractories handbook*. New York: Marcel Dekker, 2004. ISBN 02-030-2632-2.

- [12] LEE W.E., W. VIEIRA, S. ZHANG, K.G. AHARI, H. SARPOOLAKY a C. PARR.: Castable refractory concretes. *International Materials Reviews*. 2013, 46(3), 145-167
- [13] *Refractory materials: pocket manual ; design, properties, testing*. 3rd ed. Editor Gerald Routschka, Hartmut Wuthnow. Essen: Vulkan, 2008, 621 s. Edition heat processing. ISBN 978-3-8027-3158-7
- [14] GERMAN R.N.: *Liquid Phase Sintering*, New York: Plenum Press, c1985, xi, 240 p. ISBN 03-064-2215-8.
- [15] ROUTSCHKA G. a H. WUTHNOW.: *Taschenbuch Feuerfeste Werkstoffe: Aufbau, Eigenschaften, Prüfung*. 4. Aufl. Essen: Vulkan-Verl, 2007. ISBN 978-380-2731-570.
- [16] PTÁČEK P., F. FRAJKOROVÁ, F. ŠOUKAL, T. OPRAVIL, J. HAVLICA a J. BRANDŠTETR.: Kinetics and mechanism of three stages of thermal transformation of kaolinite to metakaolinite. *Powder Technology*. 2014, vol. 264, s. 439-445
- [17] PTÁČEK P., M. KŘEČKOVÁ, F. ŠOUKAL, T. OPRAVIL, J. HAVLICA a J. BRANDŠTETR.: The kinetics and mechanism of kaolin powder sintering I. The dilatometric CRH study of sinter-crystallization of mullite and cristobalite. *Powder Technology* . 2012, vol. 232, s. 24-30
- [18] OUEDRAOGO E., N.P., M.A.L. BRAULIO a V.C. PANDOLFELLI.: High-temperature mechanical characterisation of an alumina refractory concrete for Blast Furnace main trough: Macroscopic analysis. *Journal of the European Ceramic Society*. 2008, vol. 28, issue 15, s. 2867-2875
- [19] INNOCENTINII M. D. M., M. G. SILVA, B. A. MENEGAZZO a V. C. PANDOLFELLI.: Permeability of Refractory Castables at High Temperatures. *Journal of the American Ceramic Society*. 2001, 84(3), 645-647
- [20] BAUDÍN C., E. CRIADO, J.J. BAKALI a P. PENA.: Dynamic corrosion of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ and Cr_2O_3 -containing refractories by molten frits. Part I: Macroscopic analysis. *Journal of the European Ceramic Society* . 2011, vol. 31, issue 5, s. 697-703
- [21] LUZ, A.P., A.G. T. MARTINEZ, M.A.L. BRAULIO a V.C. PANDOLFELLI.: Thermodynamic evaluation of spinel containing refractory castables corrosion by secondary metallurgy slag: Macroscopic analysis. *Ceramics International*. 2011, vol. 37, issue 4, s. 1191-1201

- [22] Orbiter thermal protection system. In: *National Aeronautics and Space Administration*. 2006
- [23] SCHEFFLER M. a P. COLOMBO.: *Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications*, Wiley-VCH, 2005, 670 s. ISBN 978-3-527-60670-2
- [24] CARSON J. K., S. J. LOVATT, D. J. TANNER a A. C. CLELAND.: Thermal conductivity bounds for isotropic, porous materials. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2005, 48(11), 2150-2158
- [25] JAGJIWANRAM J. K., R. SINGH, D. J. TANNER a A. C. CLELAND.: Effective thermal conductivity of highly porous two-phase systems. *Applied Thermal Engineering*. 2004, 24(17-18), 2727-2735
- [26] NAIT-ALI B., K. HABERKO, H. VESTEGHEM, J. ABSI a D.S. SMITH.: Thermal conductivity of highly porous zirconia. *Journal of the European Ceramic Society*. 2006, 26(16), 3567-3574
- [27] BAREA R., M. I. OSENDI, J. M.F. FERREIRA a P. MIRANZO.: Thermal conductivity of highly porous mullite material. *Acta Materialia*. 2005, 53(11), 3313-3318
- [28] GONG L., Y. WANG, X. CHENG, R. ZHANG, H. ZHANG a V.C. PANDOLFELLI.: Thermal conductivity of highly porous mullite materials. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2013, 67(2), 253-259
- [29] NEWMAN J. a B.S. CHOO.: *Advanced concrete technology: Processes*, Elsevier, 2003. ISBN 0-7506-5105-9
- [30] PEŠEK J., P. FAJTR a J. HAMÁČEK.: Žárověbetony na bázi SiC s vazbou sol-gel, jejich odolnost vůči korozi struskou z komunálního odpadu
- [31] GUNGOR A., O. CELIKCIOGLU a S. SAHIN.: The physical and mechanical properties of alumina-based ultralow cement castable refractories. *Ceramics International*. 2012, roč. 38, č. 5, s. 4189-4194
- [32] PINTO D. G., A. P. SILVA, A. M. SEGADAES, T. C. DEVEZAS a D.S. SMITH.: Thermomechanical evaluation of self-flowing refractory castables with and without the addition of aluminate cement. *Ceramics International*. 2012, 38(4), 3483-3488

- [33] MOORE R. E., A. P. SILVA, A. M. SEGADAES, T. C. DEVEZAS a D.S. SMITH.: Research and development activities on refractory ceramics. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 1997, 2(5), 571-576
- [34] SINGH A. K., R. SARKAR, A. M. SEGADAES, T. C. DEVEZAS a D.S. SMITH.: Nano mullite bonded refractory castable composition for high temperature applications. *Ceramics International*. 2016, 2(5)
- [35] NOURI-KHEZRABAD M., A.P. LUZ, F. GOLESTANI-FARD, H.R. REZAIE a V.C. PANDOLFELLI.: Citric acid role and its migration effects in nano-bonded refractory castables. *Ceramics International*. 2014, 40(9), 14523-14527
- [36] STUDART A.R., V.C. PANDOLFELLI, E. TERVOORT a L.J. GAUCKLER.: How Mixing Affects the Rheology of Refractory Castables, Part 2., *Journal of the European Ceramic Society*, 2003. roč. 23, č.7, s. 997-1004. ISSN 09552219
- [37] GOGTAS C., H. F. LOPEZ, K. SOBOLEV, H.R. REZAIE a V.C. PANDOLFELLI.: Effect of nano-YSZ and nano-ZrO₂ additions on the strength and toughness behavior of self-flowing alumina castables. *Ceramics International*. 2016, 42(1), 1847-1855
- [38] OTROJ S., A. SAGAEIAN, A. DAGHIGHI, Z. A. NEMATİ a V.C. PANDOLFELLI.: The effect of nano-size additives on the electrical conductivity of matrix suspension and properties of self-flowing low-cement high alumina refractory castables. *Ceramics International*. 2010, 36(4), 1411-1416
- [39] OTROJ S., M. A. BAHREVAR, F. MOSTARZADEH, M. R. NILFOROSHAN a V.C. PANDOLFELLI.: The effect of deflocculants on the self-flow characteristics of ultra low-cement castables in Al₂O₃-SiC-C system. *Ceramics International*. 2005, 31(5), 647-653
- [40] ZHOU X., K. SANKARANARAYANANE a M. RIGAUD.: Design of bauxite-based low-cement pumpable castables: a rheological approach. *Ceramics International*. 2004, 30(1), 47-55
- [41] AĪTCIN, P.C.: *Vysokohodnotný beton*. 1. české vyd. Praha: ČKAIT, 2005, 320 s. Betonové stavitelství. ISBN 80-867-6939-9.
- [42] MANGABHAI, R.J.: *Calcium aluminate cements*, Cambridge: University Press, 1990. ISBN 0-419-15200-8.
- [43] MA W., P.W. BROWN a S. SAHIN.: Mechanisms of Reaction of Hydratable Aluminas, *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, roč. 82, č. 2, s. 453-456

- [44] GEORGE C.M.: Aspects of calcium aluminate cement hydration, in: Refractories Symposium, *The American Ceramic Society*, St. Louis, 1994, pp. 1–21.
- [45] SCRIVENER K.: Advanced concrete technology. Editor John Newman, Ban Seng Choo. Amsterdam: Elsevier, 2003, 1 sv. ISBN 07-506-5103-2.
- [46] NILFOROSHAN R. N. M., T. NASRIENTHE.: Hydration Products of a Refractory Calcium Aluminate Cement at Low Temperatures. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* Vol. 26, No.2, 2007
- [47] OLIVEIRA I.R., F.S. ORTEGA a V.C. PANDOLFELLI.: Hydration of CAC cement in a castable refractory matrix containing processing additives. *Ceramics International*. 2009, vol. 35, issue 4, s. 1545-1552
- [48] *Strontium aluminate: cement fundamentals, manufacturing, hydration, setting behaviour and applications*. 1st ed. Editor Petr Ptáček. Rijeka: In Tech, 2014, 342 s. ISBN 978-953-51-1591-5.
- [49] PTÁČEK P., F. ŠOUKAL, T. OPRAVIL, E. BARTONÍČKOVÁ, M. ZMRZLÝ a R. NOVOTNÝ.: Synthesis, hydration and thermal stability of hydrates in strontium-aluminate cement. *Ceramics International*. 2014, vol. 40, issue 7, s. 9971-9979
- [50] MÁSilKO J., E. BARTONÍČKOVÁ a R. NOVOTNÝ.: Modified MDF Composites Intended for the Refractory Application. *Advanced Materials Research*. 2014, vol. 1000, s. 114-117.
- [51] CHATTERJEE A.K. a V.C. PANDOLFELLI.: Re-examining the prospects of aluminous cements based on alkali-earth and rare-earth oxides. *Cement and Concrete Research*. 2009, vol. 39, issue 11, s. 981-988
- [52] ODLER I. *Special inorganic cements*. New York: E & FN Spon, 2000, xix, 395 p. Modern concrete technology series (E & F.N. Spon), 8. ISBN 0419227903.
- [53] VAIDYA S.D., N.V THAKKAR a Michel RIGAUD.: Effect of temperature, pH and ageing time on hydration of rho alumina by studying phase composition and surface properties of transition alumina obtained after thermal dehydration: a rheological approach. *Materials Letters*. 2001, 51(4), 295-300
- [54] MIŠTA W. a J WRZYSZCZ.: Rehydration of transition aluminas obtained by flash calcination of gibbsite. *Thermochimica Acta* . 1999, vol. 331, issue 1, s. 67-72

- [55] CARDOSO F.A., M.D.M. INNOCENTINI, M.F.S. MIRANDA, F.A.O. VALENZUELA a V.C. PANDOLFELLI.: Drying behavior of hydratable alumina-bonded refractory castables. *Journal of the European Ceramic Society*. 2004, roč. 24, č. 5, s. 797-802. ISSN 09552219
- [56] MA W., P. W. BROWN, V. C. PANDOLFELLI, B. A. MENEGAZZO, L. R. M. BITTENCOURT a R. P. RETTORE.: Mechanisms of Reaction of Hydratable Aluminas. *Journal of the American Ceramic Society*. 1999, 82(2), 453-456
- [57] NOURI-KHEZRABAD M., A.P. LUZ, V.R. SALVINI, F. GOLESTANI-FARD, H.R. REZAIE a V.C. PANDOLFELLI.: Developing nano-bonded refractory castables with enhanced green mechanical properties: a rheological approach. *Ceramics International*. 2015, 41(2), 3051-3057
- [58] SALOMÃO R., L.R.M. BITTENCOURT, V.C. PANDOLFELLI a S.Z. ZHANG.: A novel approach for magnesia hydration assessment in refractory castables: The isothermal calorimetry study. *Ceramics International*. 2007, vol. 33, issue 5, s. 803-810
- [59] GHANBARI A. K., J.H SHARP a W.E LEE.: Hydration of refractory oxides in castable bond systems—I: alumina, magnesia, and alumina–magnesia mixtures. *Journal of the European Ceramic Society*. 2002, vol. 22, issue 4, s. 495-503
- [60] GHANBARI A. K., J.H SHARP a W.E LEE.: Hydration of refractory oxides in castable bond systems—II: alumina–silica and magnesia–silica mixtures. *Journal of the European Ceramic Society*. 2003, vol. 23, issue 16, s. 3071-3077
- [61] MATUSINOVIĆ T. a D. ČURLIN.: Lithium salts as set accelerators for high alumina cement. *Cement and Concrete Research*. 1993, č. 23, s. 885-895.
- [62] NIZIURSKA M., J. MAŁOLEPSZY a G. MALATA.: The Influence of Lithium Carbonate on Phase Composition of Calcium Aluminate Cement Paste. *Procedia Engineering*. 2015, 108(1-2), 363-370
- [63] PUERTAS F., L. FERNÁNDEZ-CARRASCO, M. T. BLANCO-VARELA, T. VÁZQUEZ a A. DE LA FUENTE.: Influence of KOH solution on the hydration and carbonation of high alumina cement mortars. *Journal of Materials Science*. 1996, 31(11), 2819-2827
- [64] OLIVEIRA I.R., A.R. STUDART, F.A.O. VALENZUELA a V.C. PANDOLFELLI.: Setting behavior of ultra-low cement refractory castables in the presence of citrate and polymethacrylate salts. *Journal of the European Ceramic Society*. 2003, No.23, s. 2225-2235.

- [65] OLIVEIRA I.R. a V.C. PANDOLFELLI.: Castable matrix, additives and their role on hydraulic binder hydration. *Ceramics International* 2009, vol. 35, issue 4, s. 1453-1460
- [66] Beton. In: *Českomoravský cement: Publikace*. 2010
- [67] MYHRE B. a B. SANDBERG.: The Use of Microsilica in Refractory Castables.
- [68] GÜREL S.B. a A. ALTUN.: Reactive alumina production for the refractory industry. *Powder Technology*. 2009, vol. 196, issue 2, s. 115-121
- [69] ROTELLA M. a G.S. MARILLA.: Perlite-Volcanic Glass Occurrence, British Columbia. *British Columbia Geological Survey*. 10 s.
- [70] CHANDRA S. a L. BERNTSSON.: Lightweight aggregate concrete: science, technology. and applications. *Norwich, N.J.: Noyes Publications*. c2003, xx, 430 p. ISBN 08-155-1486-7.
- [71] SHI C., D. ROY.: *Alkali-Activated Cements and Concretesn*. Abingdon : Taylor & Francis, 2006. 376 s. ISBN 0-415-70004-3.
- [72] BENK A. a A COBAN.: Possibility of producing lightweight, heat insulating bricks from pumice and H_3PO_4 or NH_4NO_3 hardened molasses binder. *Ceramics International*. 2012, vol. 38, issue 3, s. 2283-2293
- [73] Surovinové zdroje české republiky - nerostné suroviny. Česká geologická služba. 2004.
- [74] KIMURA S., K. KIMURA, H. KAMIYA a M. HORIO.: A novel fluidized bed process to produce fine-grade artificial lightweight aggregates. *Powder Technology*. 2004, roč. 146, 1-2, s. 111-120.
- [75] NEVŘIVOVÁ L.: Cenoféry, nová možnost lehčení žárovzdorných materiálů. 6 s
- [76] SUGAMA T., E. WETZEL a G. MALATA.: Microsphere-filled lightweight calcium phosphate cements. *Journal of Materials Science*. 1994, 29(19), 5165-5176
- [77] WANG J., Y. HUANG, J. LU a H. CHEN.: Effect of binder on the structure and mechanical properties of lightweight bubble alumina ceramic. *Ceramics International*. 2012, 38(1), 657-662
- [78] PEŠEK J. a A. HUBKOVÁ.: *Korundová izolační hmota a způsob její přípravy* [patent]. Autorský vynález, 205938. Uděleno 12 05 1979.

- [79] PÁVKOVÁ N. J. FORMÁNEK a J. KALINA.: Izolační žárobetony v pecích pro výpal keramiky. 6 s.
- [80] LYCKFELDT O. a J.M.F. FERREIRA.: Processing of Porous Ceramics by Starch Consolidation. *Journal of the European Ceramic Society*. 1998, č. 18, s. 131-140
- [81] KHATTAB R.M., M.M.S. WAHSH a N.M. KHALIL.: Preparation and characterization of porous alumina ceramics through starch consolidation casting technique. *Ceramics International*. 2012, roč. 38, č. 6, s. 4723-4728
- [82] SHE J.H et al.: Fabrication and characterization of highly porous mullite ceramics. *Materials Chemistry and Physics*. 2003, roč. 80, č. 3, s. 610-614.
- [83] SAKULIN V. Ya., V. P. MIGAL', A. P. MARGISHVILI a V. V. SKURIKHIN.: High-Temperature and Refractory Heat-Insulating Materials Developed at the Borovichi Refractory Kombinat Joint-Stock Co. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2004, 45(4), 282-288
- [84] DHARA, S. a P. BHARGAVA.: A Simple Direct Casting Route to Ceramic Foams. *Journal of the American Ceramic Society*. 2003, vol. 86, issue 10, s. 1645-1650
- [85] GONG L., Y. WANG, X. CHENG, R. ZHANG, H. ZHANG a V.C. PANDOLFELLI.: Porous mullite ceramics with low thermal conductivity prepared by foaming and starch consolidation. *Journal of Porous Materials*. 2014, 21(1), 15-21
- [86] ŽIVCOVÁ Z., E. GREGOROVÁ a W. PABST.: Alumina ceramics prepared with new pore-forming agents. *Processing and Application of Ceramics*. 2008, roč. 2, č. 1, s. 1-8
- [87] TANG F., H. FUDOUZI a Y. SAKKA.: Fabrication of Macroporous Alumina with Tailored Porosity. *Journal of the American Ceramic Society*. 2003, č. 12
- [88] HOTTA Y., P.C.A. ALBERIUS, L. BERGSTRÖM, E. TERVOORT a L.J. GAUCKLER.: Coated polystyrene particles as templates for ordered macroporous silica structures with controlled wall thickness. *Journal of Materials Chemistry*. 2007, roč. 13, č. 3, s. 496-501
- [89] COLOMBO P., E. BERNARDO a L. BIASETTO.: Novel Microcellular Ceramics from a Silicone Resin. *Journal of the American Ceramic Society*. 2004, roč. 87, č. 1, s. 152-154.

- [90] KIM H. et al.: Fabrication of Highly Porous Yttria-Stabilized Zirconia by Acid Leaching Nickel from a Nickel-Yttria-Stabilized Zirconia Cermet. *Journal of the American Ceramic Society*. 2002, roč. 86, č. 6, s. 1473-1476
- [91] SUTCU M, S.AKKURT, A. BAYRAM a U. ULUCA.: Production of anorthite refractory insulating firebrick from mixtures of clay and recycled paper waste with sawdust addition. *Ceramics International*. 2011, s. 1033-1041.
- [92] ŽIVCOVÁ Z., E. GREGOROVÁ, W. PABST, D. S. SMITH, A. MICHOT a C. POULIER.: Thermal conductivity of porous alumina ceramics prepared using starch as a pore-forming agent. *Journal of the European Ceramic Society*. 2009, 29(3), 347-353
- [93] KRYUCHKOV Y. N., V.P. MINEEV, S.V. TROYANSKAYA a V.V. TKACH.: A heat-insulating lightweight material. *Glass and Ceramics*. 1999, vol. 56, No. 5-6.
- [94] SOUZA A. D. V., R. SALOMAO, Y. ZHAO, S. LI, Y. LI a S. SANG.: Evaluation of the porogenic behavior of aluminum hydroxide particles of different size distributions in castable high-alumina structures. *Journal of the European Ceramic Society*. 2016, 36(3), 885-897
- [95] SOUZA A. D.V., C. C. ARRUDA, L. FERNANDES, M. L.P. ANTUNES, P. K. KIYOHARA a R. SALOMAO.: Characterization of aluminum hydroxide (Al(OH)₃) for use as a porogenic agent in castable ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 2015, 35(2), 803-812
- [96] SOUZA A.D.V., L.L. SOUSA, L. FERNANDES, P.H.L. CARDOSO a R. SALOMAO.: Al₂O₃-Al(OH)₃-Based castable porous structures. *Journal of the European Ceramic Society*. 2015, 35(6), 1943-1954
- [97] COSGROVE T. (ed.): *Colloid science: principles, methods and applications*. 2nd ed. Chichester: Wiley, 2010. ISBN 978-1-4443-2020-6.
- [98] YANG Q., P. ZHU, X. WU a S. HUANG.: Properties of concrete with a new type of saponin air-entraining agent. *Cement and Concrete Research*. 2000, 30(8), 1313-1317
- [99] BRICENO-AHUMADA Z. a D. LANGEVIN.: On the influence of surfactant on the coarsening of aqueous foams. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2015

- [100] VIVALDINI D.O., V.R. SALVINI, A.P. LUZ a V.C. PANDOLFELLI.: Road maps for processing foams containing particles. *Ceramics International*. 2013, 39(6), 6153-6163
- [101] VIVALDINI D.O., A.P. LUZ, V.R. SALVINI a V.C. PANDOLFELLI.: Why foams containing colloidal hydrophilic particles are unstable? *Ceramics International*. 2013, 39(5), 6005-6008
- [102] HOROZOV B.S.: Foams and foam films stabilised by solid particles. *Current Opinion in Colloid* . 2008, vol. 13, issue 3, s. 134-140
- [103] PRUTH R.J.: *Foam and foaming*. New York: Wiley, c2002, s. 23-43. ISBN 0471490830
- [104] LAZIDIS A., R.D. HANCOCKS, F. SPYROPOULOS, M. KREUß, R. BERROCAL a I.T. NORTON.: Whey protein fluid gels for the stabilisation of foams: Effects of Surfactant Type and Polymer Charge. *Food Hydrocolloids*. 2016, 53(11), 209-217
- [105] GOCHEV G., I. RETZLAFF, D. EXEROWA, R. MILLER, R. BERROCAL a I.T. NORTON.: Electrostatic stabilization of foam films from β -lactoglobulin solutions: Effects of Surfactant Type and Polymer Charge. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2014, 460(11), 272-279
- [106] LI H., A. P. LE BRUN, D. AGYEI, W. SHEN, A. P. J. MIDDELBERG a L. HE.: Stabilizing and destabilizing protein surfactant-based foams in the presence of a chemical surfactant: Effect of adsorption kinetics. *Journal of Colloid and Interface Sciences*. 2016, 462(11), 56-63
- [107] ANGARSKA J. K., D. S. IVANOVA, E. D. MANEV a K. D. TACHEV.: Drainage of foam films stabilized by nonionic, ionic surfactants and their mixtures: Effects of Surfactant Type and Polymer Charge. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2015, 481(11), 87-99
- [108] GONZENBACH U.T., A.R. STUDART, E. TERVOORT a L.J. GAUCKLER.: Ultrastable Particle-Stabilized Foams. *Angewandte Chemie International Edition*. 2006-05-19, roč. 45, č. 21, s. 3526-3530
- [109] MURRAY B.S.: Stabilization of bubbles and foams. *Current Opinion in Colloid*. 2007, vol. 12, 4-5, s. 232-241
- [110] PETKOVA R., S. TCHOLAKOVA a N. D. DENKOV.: Foaming and Foam Stability for Mixed Polymer–Surfactant Solutions: Effects of Surfactant Type and Polymer Charge. *Langmuir*. 2012, 28(11), 4996-5009

- [111] BUREIKO A., A. TRYBALA, N. KOVALCHUK a V. STAROV.: Current applications of foams formed from mixed surfactant–polymer solutions: Effects of Surfactant Type and Polymer Charge. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2015, 222(11), 670-677
- [112] WORTHEN A.J., H.G. BAGARIA, Y. CHEN, S.L. BRYANT, Ch. HUH a K.P. JOHNSTON.: Nanoparticle-stabilized carbon dioxide-in-water foams with fine texture. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2013, vol. 391, issue 3, s. 142-151
- [113] ORTEGA F.S., P. SEPULVEDA, M.D.M. INNOCENTINI, V.C. PANDOLFELLI.: Surfactants, a necessity for producing porous ceramics *American Ceramic Society Bulletin*, 80 (2001), pp. 37–42
- [114] AHMAD R., J. HA, I. SONG, S.L. BRYANT, Ch. HUH a K.P. JOHNSTON.: Particle-stabilized ultra-low density zirconia toughened alumina foams. *Journal of the European Ceramic Society*. 2013, vol. 33, 13-14, s. 2559-2564
- [115] WONG J.C.H., E. TERVOORT, S. BUSATO, P. ERMANNI, L.J. GAUCKLER a K.P. JOHNSTON.: Engineering macroporous composite materials using competitive adsorption in particle-stabilized foams. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2012, vol. 383, issue 1, s. 1-12
- [116] PTÁČEK P., K. LANG, F. ŠOUKAL, T. OPRAVIL, E. BARTONÍČKOVÁ a L. TVRDÍK.: Preparation and properties of enstatite ceramic foam from talc. *Journal of the European Ceramic Society*. 2014, vol. 34, issue 2, s. 515-522
- [117] PTÁČEK P., K. LANG, F. ŠOUKAL, T. OPRAVIL, L. TVRDÍK a R. NOVOTNÝ.: Preparation and properties of nanostructured ceramic foam from kaolinite. *Powder Technology*. 2013, vol. 39, issue 3
- [118] SHIMIZU T., L.R.M. MATSUURA, H. FURUE a K. MATSUZAK.: Thermal conductivity of high porosity alumina refractory bricks made by a slurry gelation and foaming method: The isothermal calorimetry study. *Journal of the European Ceramic Society*. 2013, vol. 33, issue 5, s
- [119] YU J., J. YANG, Q. ZENG, Y. HUANG, L.J. GAUCKLER a K.P. JOHNSTON.: Effect of carboxymethyl cellulose addition on the properties of Si_3N_4 ceramic foams. *Ceramics International*. Překlad John Bester. 2013, vol. 39, issue 3, s. 2775-2779

- [120] MAO X., S. WANG, S. SHIMAI, P.H.L. CARDOSO a R. SALOMAO.: Porous ceramics with tri-modal pores prepared by foaming and starch consolidation. *Ceramics International*. 2008, 34(1), 107-112
- [121] SHAM A. Y. W. a S. M. NOTLEY.: Foam stabilisation using surfactant exfoliated graphene. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2016, 469, 196-204
- [122] INNOCENTINI M.D.M., L.A. NASCIMENTO, A.C RIZZI and V.C. PANDOLFELLI.: Aluminum- Containing Refractory Castables, Part 2, Evaluation of evaluation of drying performance. *American Ceramic Society Bulletin*. 82, 9501-9505, 2003
- [123] STRAKA R.: *Studium použitelnosti písků pro přípravu pórobetonu v hydrotermálních podmínkách*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 63 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
- [124] STUART A.R. et al.: Reaction of aluminum powder with water in cement-containing refractory castables. *Journal of the European Ceramic Society*. 2005, roč. 25, č. 13, s. 3135-3143.
- [125] SALOMÃO R. a V.C. PANDOLFELLI.: The particle size distribution effect on the drying efficiency of polymeric fibers containing castables. *Ceramics International*. 2008, vol. 34, issue 1, s. 173-180
- [126] SALOMAO Rafael, Victor C. PANDOLFELLI, V.R. SALVINI a V.C. PANDOLFELLI.: Dryout temperature–vapor pressure profile of polymeric fiber containing refractory castables. *Ceramics International*. 2013, 39(6), 7217-7222
- [127] ŠATAVA Vladimír.: *Fyzikální chemie silikátů II*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 1987, 207 s. ISBN 80-708-0119-0
- [128] PASCUAL J. a kol.: Preparation of Mullite Ceramics from Coprecipitated Aluminum Hydroxide and Kaolinite Using Hexamethylenediamine. *Journal of the American Ceramic Society*. 2000, roč. 83, č. 11, s. 2677-2680
- [129] BEDNÁREK J., F. ŠOUKAL, R. NOVOTNÝ, K. LANG.: The Application of Air- Entraining Admixtures for the Development of Heat Insulating Moulded Refractory Concretes. *Advanced Materials Research*, 2014, roč. 2014, č. 1000, s. 141-144
- [130] ŠOUKAL F., K. LANG, L. TVRDÍK, R. NOVOTNÝ.: Lité izolační žárovzdorné materiály. *Hutní keramika 2015*. 2015. s. 19-24. ISBN: 978-80-87294-60-4.

- [131] BEDNÁREK J., R. NOVOTNÝ, F. ŠOUKAL, L. TVRDÍK.: The preparation of heat insulating moulded refractories. *Materials Science Forum*, 2016, roč. 851, č. 851, s. 39-44. ISSN: 0255-5476.
- [132] NOVOTNÝ R., F. ŠOUKAL, L. TVRDÍK, K. LANG.: Vývoj a možnosti výroby litých žárovzdorných materiálů. *Zborník referátov*. 2014. s. 29-35. ISBN: 978-80-553-1673- 4.
- [133] BARTONICKOVA E., P. PTACEK, T. OPRAVIL, F. SOUKAL, J. MASILKO, R. NOVOTNY, J. SVEC a J. HAVLICA.: Mullite-based refractories fabricated by foam casting. *Ceramics International*. 2015, 41(10), 14116-14123
- [134] ŠVEC J., R. NOVOTNÝ, P. PTÁČEK, K. LANG.: Preparation of Insulating Refractory Based on Chemical Foaming. *Sborník abstraktů Chemie je život - studentská konference. VUT Brno Fakulta chemická*, 2014. s. 99-99. ISBN: 978-80-214-5077- 6.
- [135] PTÁČEK P., T. OPRAVIL, R. NOVOTNÝ, F. ŠOUKAL.: Vysoké učení technické v Brně: Způsob výroby a stabilizace kaolinové pěny. 304479, patent. (2014)
- [136] PTÁČEK P., T.OPRAVIL, R. NOVOTNÝ, F. ŠOUKAL, J. MÁSILKO.: Vysoké učení technické v Brně, Brno, CZ: Alkalicky aktivovaná žáruvzdorná hmota a způsob její přípravy. 305078, patent. (2015)
- [137] PTÁČEK Petr.: *Praktikum z preparativních a testovacích metod II.: soubor návodů pro laboratorní cvičení ze zkušebních metod keramických materiálů a surovin používaných v jejich výrobě*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. ISBN 978-80-214-4435-5.
- [138] SOLNÝ T., P. KOSÁR, L. KALINA.: Surface Treatment of Concrete Roof Tiles, *Advanced Materials Research*, Vol. 1000, pp. 261-264, 2014
- [139] NOVOTNÝ R., P. PTÁČEK, F. ŠOUKAL, J. MÁSILKO.: *Poloprovozní pěnogenerátor*. Poloprovozní pěnogenerátor pro přípravu litých tepelně izoacních zárobetonů. Fakulta chemická VUT v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno. (funkční vzorek)
- [140] TAM AIR Microcalorimeter. *TA Instruments*. 2016. Dostupné z: <http://www.tainstruments.cz/main.aspx?id=217&n=1&siteid=11>
- [141] NOVOTNÝ R., J. MÁSILKO, F. ŠOUKAL.: *AdMix ampule*. AdMix ampule izotermického kalorimetru TAMAir. Fakulta chemická VUT v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno. (funkční vzorek)

- [142] WADSO L.: Study of cement hydration by isothermal calorimetry. *Building Materials*, 2007, 1-3
- [143] KALOUS V., a kol.: *Metody chemického výzkumu*, SNTL, 1987, 864 s.
- [144] GOSSELIN CH., E. GALLUCCI, K. SCRIVENER, T. VÁZQUEZ a A. DE LA FUENTE.: Influence of self heating and Li_2SO_4 addition on the microstructural development of calcium aluminate cement. *Cement and Concrete Research*. 2010, 40(10), 1555-1570
- [145] KLAUS S.R., J. NEUBAUER a F. GOETZ-NEUNHOEFFER.: Hydration kinetics of CA_2 and CA —Investigations performed on a synthetic calcium aluminate cement. *Cement and Concrete Research*. 2013, 43, 62-69
- [146] OHAŇKA Z., *Příprava vápenato-hlinitých fází. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 45s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jan Koplík, Ph.D.*
- [147] UKRAINCZYK N., J. NEUBAUER a F. GOETZ-NEUNHOEFFER.: Kinetic modeling of calcium aluminate cement hydration. *Chemical Engineering Science*. 2010, 65(20), 5605-5614
- [148] GARCÉS P., E. G. ALCOCEL, S. CHINCHÓN, C.Ga ANDREU a J. ALCAIDE.: Effect of curing temperature in some hydration characteristics of calcium aluminate cement compared with those of portland cement. *Cement and Concrete Research*. 1997, 27(9), 1343-1355
- [149] UKRAINCZYK N., T. MATUSINOVIC, S. KURAJICA, B. ZIMMERMANN a J. SIPUSIC.: Dehydration of a layered double hydroxide- C_2AH_8 . *Thermochimica Acta*. 2007, 464(1-2), 7-15
- [150] ANTONOVIČ V., J. KERIEN, R. BORIS a M. ALEKNEVIČIUS.: The Effect of Temperature on the Formation of the Hydrated Calcium Aluminate Cement Structure. *Procedia Engineering*. 2013, vol. 57, s. 99-106
- [151] PACEWSKA B., M. NOWACKA, V. ANTONOVIČ a M. ALEKNEVIČIUS.: Investigation of early hydration of high aluminate cement-based binder at different ambient temperatures. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2012, 109(2), 717-726
- [152] BOURRET J., A. MICHOT, N. TESSIER-DOYEN, et al.: Thermal Conductivity of Very Porous Kaolin-Based Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 2014, 97(3), 938-944

- [153] KALANČNIK G., J. MEDVED, P. MRVAR.: Differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) as a method of material investigation. *RMZ – Materials and Geoenvironment*. 2010, vol. 57, No. 1, s. 127–142
- [154] LUZ A.P. a V.C. PANDOLFELLI.: Halting the calcium aluminate cement hydration process. *Ceramics International*. 2011, 37(8), 3789-3793
- [155] MURRAY H. H., V. BELTRÁN, V. SANZ a J. C. JARQUE.: Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science*. 2000, 17(5-6), 207-221
- [156] AMORÓS J. L., V. BELTRÁN, V. SANZ a J. C. JARQUE.: Electrokinetic and rheological properties of highly concentrated kaolin dispersions: Influence of particle volume fraction and dispersant concentration. *Applied Clay Science*. 2010, 49(1-2), 33-43
- [157] EYGI M. S., G. ATESOK, S. KURAJICA, B. ZIMMERMANN a J. SIPUSIC.: An investigation on utilization of poly-electrolytes as dispersant for kaolin slurry and its slip casting properties. *Ceramics International*. 2008, 34(8), 1903-1908
- [158] ANDREOLA F., E. CASTELLINI, J.M.F. FERREIRA, S. OLHERO a M. ROMAGNOLI.: Effect of sodium hexametaphosphate and ageing on the rheological behaviour of kaolin dispersions. *Applied Clay Science*. 2006, 31(1-2), 56-64
- [159] HEERSCHAP S., J. N. MARAFINO, K. MCKENNA, K. L. CARAN a K. FEITOSA.: Foams stabilized by tricationic amphiphilic surfactants: From coreflood experiments to implicit-texture foam-model parameters. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2015, 487(1-2), 190-197
- [160] JONES S.A., G. LASKARIS, S. VINCENT-BONNIEU, R. FARAJZADEH a W.R. ROSSEN.: Effect of surfactant concentration on foam: From coreflood experiments to implicit-texture foam-model parameters. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2016, 49(1-2)
- [161] KNOWLTON J. a S. PEARCE.: *Handbook of cosmetic science and technology*. Oxford, UK: Elsevier Advanced Technology, c1993. ISBN 18-561-7197-3.
- [162] KARLSSON K., E. SCHUSTER, M. STADING a M. RIGDAHL.: Foaming behavior of water-soluble cellulose derivatives: hydroxypropyl methylcellulose and ethyl hydroxyethyl cellulose. *Cellulose*. 2015, 22(4), 2651-2664

- [163] CHAO et al.: Stable and water-resistant aqueous foam composition. 5696174 *United States Patent*. Uděleno 9.12.1997.
- [164] SU L., B. MA, S. JIAN, Z. ZHAO a M. LIU.: Hydration heat effect of cement pastes modified with hydroxypropyl methyl cellulose ether and expanded perlite. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater.* 2013, 28(1), 122-126
- [165] IVANOVA D. S., J. K. ANGARSKA, E. D. MANEV a K. D. TACHEV.: Critical thickness of foam films stabilized by nonionic or ionic surfactants and their mixtures: Effects of Surfactant Type and Polymer Charge. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2016, 222(11)
- [166] WANG Y., M. ZHOU, J. SHAN, F. XU a Y. YANG.: Influences of carboxyl methyl cellulose on performances of mortar. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 2007, 22(1), 108-111
- [167] PIVINSKII Y. E., M. ZHOU, J. SHAN, F. XU a Y. YANG.: Refractory concretes of a new generation: Low-cement concretes and castable vibration-treated (Vibrocast) thixotropic refractory bodies? A review. *Refractories.* 1990, 31(7-8), 369-380
- [168] INNOCENTINI M.D.M., L.A. NASCIMENTO, A.E M. PAIVA and V.C. PPANDOLFELLI.: Aluminum-Containing Refractory Castables, Part 1, Evaluation of hydrogen-gas generation. *American Ceramic Society Bulletin.* 82, 44-51, 2003
- [169] EDMONDS R.N. a A.J. MAJUMDAR.: The hydration of monocalcium aluminate at different temperatures. *Cement and Concrete Research.* 1988, vol. 18, issue 2, s. 311-320
- [170] RETTEL A., R. SEYDEL, W. GESSNER, J.P. BAYOUX a A. CAPMAS.: Investigations on the influence of alumina on the hydration of monocalcium aluminate at different temperatures. *Cement and Concrete Research.* 1993, 23(5), 1056-1064
- [171] BUSHNELL-WATSON S.M. a J.H. SHARP.: The effect of temperature upon the setting behaviour of refractory calcium aluminate cements. *Cement and Concrete Research.* 1986, vol. 16, issue 6, s. 875-884.
- [172] CARDOSO F. A., M. D.M. INNOCENTINI, M. M. AKIYOSHI, V. C. PANDOLFELLI, L. R. M. BITTENCOURT a R. P. RETTORE.: Effect of curing time on the properties of CAC bonded refractory castables. *Journal of the European Ceramic Society.* 2004, 24(7), 2073-2078

- [173] OUYANG X., Y. GUO a X. QIU.: The feasibility of synthetic surfactant as an air entraining agent for the cement matrix. *Construction and Building Materials*. 2008, 22(8), 1774-1779
- [174] BORIS R., V. ANTONOVIČ, J. KERIENE, R. STONYS a V. PAVLOVIĆ.: The effect of carbon fiber additive on early hydration of calcium aluminate cement. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2012, 110(1)
- [175] PUERTA-FALLA G., A. KUMAR, L. GOMEZ-ZAMORANO, et al.: The influence of filler type and surface area on the hydration rates of calcium aluminate cement. *Construction and Building Materials*. 2015, 96(7), 657-665
- [176] OKORONKWO M. U., F. P. GLASSER, J.J. BEAUDOIN, F. XU a Y. YANG.: Stability of strätlingite in the CASH system: Significance of sodium ions. *Materials and Structures*. 1995, 25(6)
- [177] MIDGLEY H.G., P. BHASKARA RAO, J.J. BEAUDOIN, F XU a Y. YANG.: Formation of stratlingite, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, in relation to the hydration of high alumina cement: Significance of sodium ions. *Cement and Concrete Research*. 1978, 8(2), 169-172
- [178] STONIS R., I. PUNDIENE, V. ANTONOVIE, M. KLIGIS a E. SPUDULIS.: Study of the Effect of Replacing Microsilica in Heat-Resistant Concrete with Additive based on Metakaolin: Significance of sodium ions. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2013, 54(3), 232-237
- [179] ŠOUKAL F., J. KOPLÍK, P. PTÁČEK, T. OPRAVIL, J. HAVLICA, M. T. PALOU a L. KALINA.: The influence of pH buffers on hydration of hydraulic phases in system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016, 124(2), 629-638
- [180] RIVAS M. J. M., X. TURRILLAS, A.H. DE AZA a P. PENA.: Calcium aluminates hydration in presence of amorphous SiO_2 at temperatures below 90°C . *Journal of Solid State Chemistry*. 2006, 179(10), 2988-2997
- [181] SAWKÓW J., W. NOCUŃ-WCZELIK, V. ANTONOVIČ a M. ALEKNEVIČIUS.: Calorimetric studies of refractory corundum. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2003, 74(2), 451-458
- [182] MOHMEL S, L. FERNÁNDEZ-CARRASCO, M. T. BLANCO-VARELA, T. VÁZQUEZ a A. DE LA FUENTE.: The influence of alumina reactivity on the hydration behaviour of monocalciumaluminate. *Solid State Ionics*. 1997, 101-103(11), 937-943

- [183] SHANG X., G. YE, Y. ZHANG, H. LI a D. HOU.: Effect of micro-sized alumina powder on the hydration products of calcium aluminate cement at 40 °C: Significance of sodium ions. *Ceramics International*. 2016, 8(2)
- [184] LOTHENBACH B., D. RENTSCH, E. WIELAND, H. LI a D. HOU.: Hydration of a silica fume blended low-alkali shotcrete cement: Significance of sodium ions. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*. 2014, 70-71(2), 3-16
- [185] BRYKOV A. S., R. T. KAMALIEV, M. V. MOKEEV, T. WALA a D. HOU.: Influence of ultradispersed silicas on Portland cement hydration: Significance of sodium ions. *Russian Journal of Applied Chemistry* . 2010, 83(2), 208-213
- [186] ŠILER P., J. KRÁTKÝ, I. KOLÁŘOVÁ, J. HAVLICA a J. BRANDŠTETR.: Calorimetric determination of the effect of additives on cement hydration process: Significance of sodium ions. *Chemical Papers*. 2013-01-1, 67(2)
- [187] PALOU M. T., E. BÁGEL, V. ŽIVICA, M. KULIFFAYOVÁ, T. IFKA a L. KALINA.: Hydration of high alumina cement–silica fume composite with addition of Portland cement or sodium polyphosphate under hydrothermal treatment. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley, 2013, 113(1), 385-394
- [188] KLAUS S.R., J. NEUBAUER, F. GOETZ-NEUNHOEFFER, et al.: How to increase the hydration degree of CA — The influence of CA particle fineness. *Cement and Concrete Research*. 2015, 67(7), 11-20
- [189] KIM H., S. LEE, Y. HAN a J. PARK.: Control of pore size in ceramic foams: Influence of surfactant concentration. *Materials Chemistry and Physics*. 2009, 113(1), 441-444
- [190] GARRN I., C. REETZ, N. BRANDES, L.W. KROH a H. SCHUBERT.: *Journal of the European Ceramic Society*. 2004, 24(3)
- [191] YANG F., C. LI, Y. LIN a C. WANG.: Effects of sintering temperature on properties of porous mullite/corundum ceramics. *Materials Letters*. 2012, 73, 36-39
- [192] CONCEIÇÃO S.I., J.L. VELHO, J.M.F. FERREIRA: Influence of deagglomeration and carboxymethyl cellulose binders on rheological behaviour of kaolin suspensions. *Applied Clay Science*. 2003, 23(5-6), 257-264

- [193] AHN T-H., K-B. SHIM, J-S. RYOU.: The relationship between various superplasticizer and hydration of mortar incorporating metakaolin. *Ceramics Processing Research*. 2015, 16(2), 181-187
- [194] PTÁČEK P., D. KUBÁTOVÁ, J. HAVLICA, J. BRANDŠTETR, F. ŠOUKAL a T. OPRAVIL.: The non-isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by thermogravimetric analysis: Effect of adsorption kinetics. *Powder Technology*. 2010, 204(2-3), 222-227
- [195] CHAKRABORTY A. K. a D. K. GHOSH.: Reexamination of the Kaolinite-to-Mullite Reaction Series. *Journal of the American Ceramic Society*. 1978, 61(3-4), 170-173
- [196] LIU K-CH., G. THOMAS, A. CABALLERO, J. S. MOYA a S. AZA.: Time-Temperature-Transformation Curves for Kaolinite-alpha-Alumina. *Journal of the American Ceramic Society*. 1994, 77(6), 1545-1552
- [197] CHEN C.Y., G.S. LAN a W.H. TUAN.: Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina. *Journal of the European Ceramic Society*. 2000, 20(14-15), 2519-2525
- [198] ARIZMENDI-MORQUECHO A., A. CHÁVEZ-VALDEZ a J. ALVAREZ-QUINTANA.: High temperature thermal barrier coatings from recycled fly ash cenospheres. *Applied Thermal Engineering*. 2012, 48(10), 117-121
- [199] TOPCU W. B. a B. ISIKDA.: Manufacture of high heat conductivity resistant clay bricks containing perlite. *Building and Environment*. 2007, 42(10), 3540-3546
- [200] DENG X., J. WANG, J. LIU, et al.: Preparation and characterization of porous mullite ceramics via foam-gelcasting. *Ceramics International*. 2015, 41(7), 9009-9017
- [201] PALOU M. T., E. KUZIELOVÁ, M. ŽEMLIČKA, M. BOHÁČ a R. NOVOTNÝ.: The effect of curing temperature on the hydration of binary Portland cement. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2000, 20(14-15)
- [202] SZCZERBA J., D. MADEJ, E. ŚNIEŻEK a R. PROROK.: The application of DTA and TG methods to investigate the non-crystalline hydration products of CaAl_2O_4 and $\text{Ca}_7\text{ZrAl}_6\text{O}_{18}$ compounds. *Thermochimica Acta* 2013, 567(10), 40-45
- [203] ZHU B., B. FANG a X. LI.: Dehydration reactions and kinetic parameters of gibbsite. *Ceramics International*. 2010, 36(8): 2493-2498

- [204] SCHMITT N., J-F. HERNANDEZ, V. LAMOUR, et al.: Coupling between kinetics of dehydration, physical and mechanical behaviour for high alumina castable. *Cement and Concrete Research*. 2000, 30(10), 1597-1607
- [205] PTÁČEK P., F. ŠOUKAL, T. OPRAVIL, M. NOSKOVÁ, J. HAVLICA a J. BRANDŠTETR.: The non-isothermal kinetics analysis of the thermal decomposition of kaolinite by Effluent Gas Analysis technique: Effect of adsorption kinetics. *Powder Technology*. 2010, 203(2), 272-276
- [206] PTÁČEK P., F. ŠOUKAL, T. OPRAVIL, J. a J. BRANDŠTETR.: Crystallization of spinel phase from metakaoline: The nonisothermal thermodilatometric CRH study. *Powder Technology*. 2013, 243(2), 40-45
- [207] PTÁČEK P, T. OPRAVIL, F. ŠOUKAL, J. WASSERBAUER, J. MÁŠILKO a J. BARÁČEK.: The influence of structure order on the kinetics of dehydroxylation of kaolinite: The nonisothermal thermodilatometric CRH study. *Journal of the European Ceramic Society*. 2013, 33(13-14), 2793-2799
- [208] PTÁČEK P., D. KUBÁTOVÁ, J. HAVLICA, J. BRANDŠTETR, F. ŠOUKAL a T. OPRAVIL.: Isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite: The thermogravimetric study. *Thermochimica Acta*. 2010, 501(1-2), 24-29
- [209] OBRADOVIĆ N., A. TERZIĆ, L. PAVLOVIĆ, S. FILIPOVIĆ a V. PAVLOVIĆ.: Dehydration investigations of a refractory concrete using DTA method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2012, 110(1), 37-41

SEZNAM SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK

ŽVM	žárovzdorný materiál
ŽB	žárobeton
PC	portlandský cement – portland cement
CAC	hlinitanový cement – calcium aluminate cement
LCC	žárobetony s nízkým obsahem cementu – low cement castables
ULCC	žárobetony s velmi nízkým obsahem cementu – ultra-low cement castables
NCC	bezcementové žárobetony – noncement castables
SFC	lité žárobetony – self-flow castables
CA	fáze o složení $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
C_{12}A_7	fáze o složení $12 \text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$
CA_2	fáze o složení $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$
C_nAH_n	hydrát o složení $n\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
AH_3	gibsit $\text{Al}(\text{OH})_3$
H	v popisu fází nebo hydratačních produktů má význam molekuly H_2O
C–S–H	amorfní hlavní hydratační produkt portlandského cementu
C–A–S–H	amorfní hydratační produkt
C	v popisu fází nebo hydratačních produktů má význam molekuly CaO
A	v popisu fází nebo hydratačních produktů má význam molekuly Al_2O_3
S	v popisu fází nebo hydratačních produktů má význam molekuly SiO_2
Sr	v popisu fází nebo hydratačních produktů má význam molekuly SrO
Ba	v popisu fází nebo hydratačních produktů má význam molekuly BaO
XRD	rentgenová difrakční analýza – X-ray Diffraction
XRF	rentgenová fluorescenční analýza

SEM	skenovací elektronová mikroskopie
PVA1	polyvinylalkohol
CMC	karboxymethylcelulóza
PVDF	polymer polyvinyliden fluorid
AB300	Alphabond 300
SCHM	tenzid Schäumungsmittel Flüssig W53
GA 285	tenzid BASF FOAM GA 285 pro pěnobetony
CE40W	superplastifikátor Chysofluid CE40W
SP	superplastifikátor
ITZ	mezifázové přechodné pásmo – interfacial transition zone
MPT	vzdálenost mezi přilehlými částicemi ostřiva – maximum paste thickness
IPS	mezičásticová separační vzdálenost – interfacial transition zone
SF	mikrosilika, křemičitý úlet – Silica fume
D ₅₀	střední velikost např. pórů
OH	objemová hmotnost tělesa
PTI	pevnost v tlaku
PTO	pevnost v tahu za ohybu
LOI	Ztráta žíháním

PŘÍLOHY

Tab. 4.1: Velikost částic anorganických práškových surovin - Laserový analyzátor Helos KR - Sympatec

Surovina (Název)	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)	D ₉₉ (μm)
Sedlec Ia	0,8	3,8	10,9	17,2
I–Meta4	0,4	2,0	5,3	8,5
NO325	0,9	3,8	8,6	13,7
NO625–10	0,7	2,6	6,3	9,1
NO625–31	0,2	1,2	3,8	6,5
Secar71	0,4	8,2	48,3	95,7
Křemelina	4,2	16,8	53,4	108,6
Zlom 0–1	15,7	340,1	980,4	1140,1
Cenosféry	62,1	183,5	293,4	399,6

Tab. 4.2: Chemické složení mullitových ŽB vylehčených kaolinovým ŽB

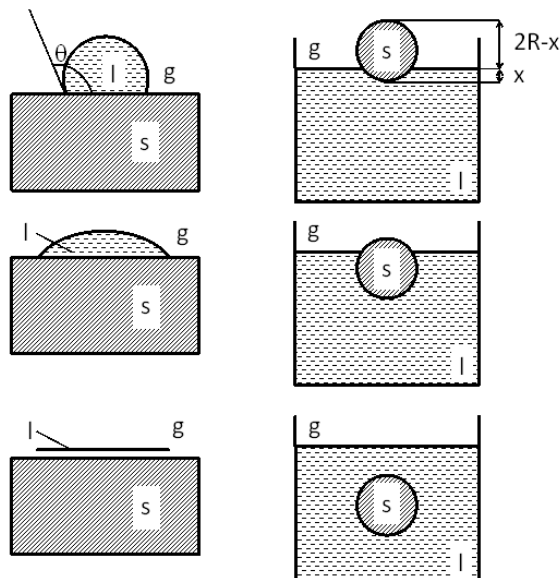
Kaolin (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	K ₂ O (%)	Na ₂ O (%)
0	49,2	44,8	0,5	1,4	3,0	0,4	0,6	0,1
10	49,3	44,8	0,5	1,3	3,0	0,4	0,5	0,1
20	49,5	44,8	0,5	1,2	3,0	0,4	0,5	0,1
30	49,7	44,8	0,4	1,2	3,0	0,3	0,4	0,1
40	49,9	44,8	0,4	1,1	3,0	0,3	0,4	0,1
50	50,1	44,8	0,4	1,0	3,0	0,3	0,3	0,1

Tab. 4.3: Ztecucení kaolinové suspenze pomocí iontů alkalických kovů

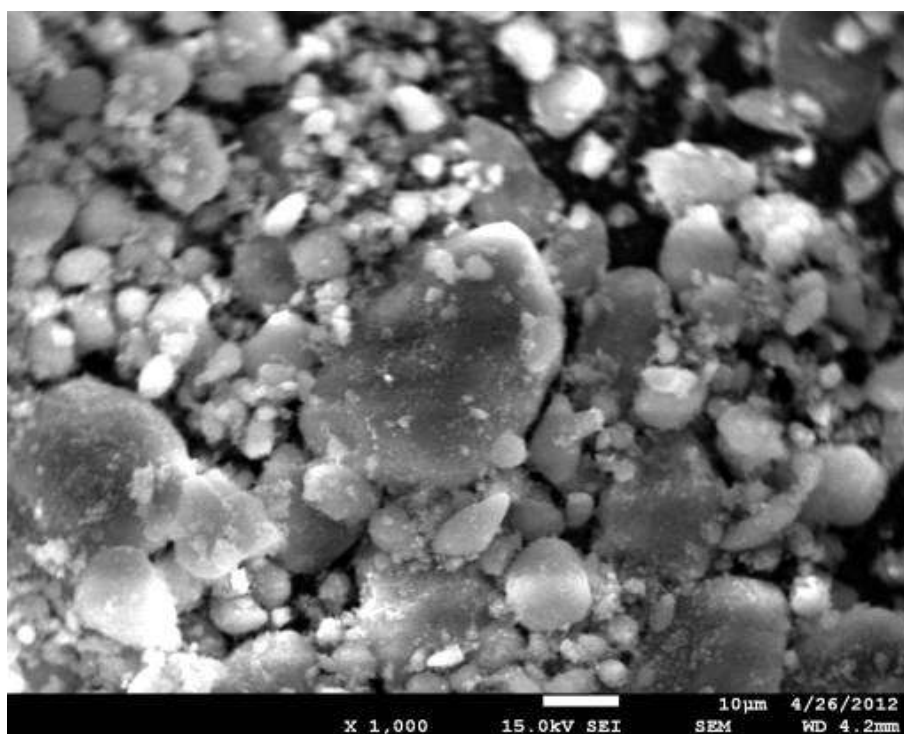
Me^+ (mol/kg _{kaol.})	Li ₂ CO ₃ (%)	Výtok (s)	Na ₂ CO ₃ (%)	Výtok (s)	K ₂ CO ₃ (%)	Výtok (s)
$5 \cdot 10^{-3}$	0,037	200	0,053	140	0,069	-
$1 \cdot 10^{-2}$	0,074	50	0,106	26	0,138	115
$2 \cdot 10^{-2}$	0,148	25	0,212	24	0,276	35
$4 \cdot 10^{-2}$	0,297	25	0,424	27	0,553	50
$8 \cdot 10^{-2}$	0,592	32	0,848	42	1,106	-
$1,6 \cdot 10^{-1}$	1,18	40	1,696	-	2,211	-

Tab. 4.4: Parametry Al₂O₃

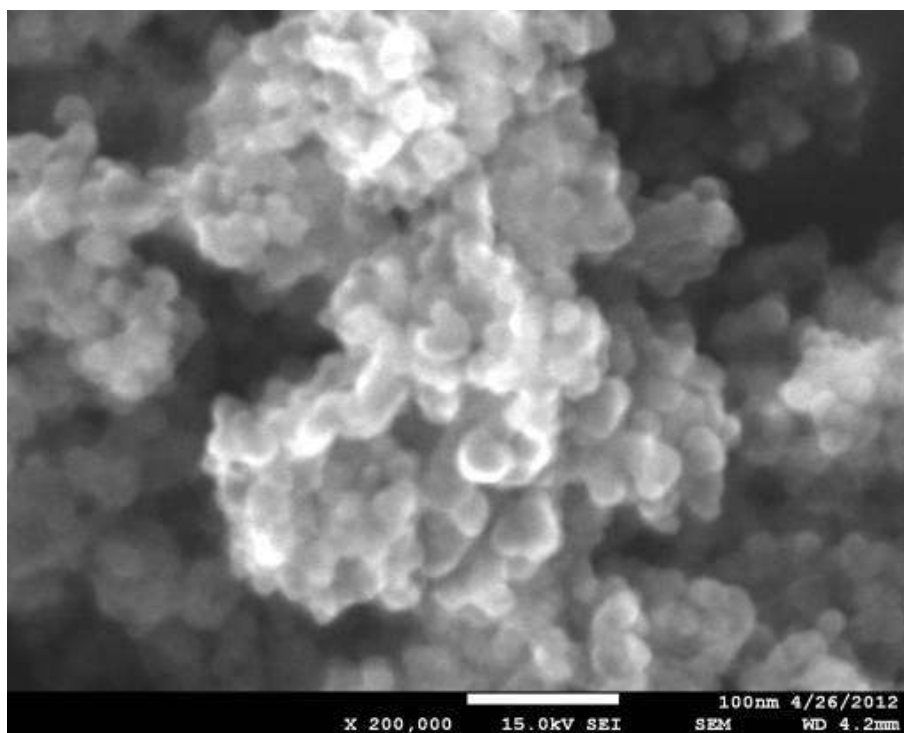
Typ Al ₂ O ₃	Mletý NO 325	Reaktivní NO 625–10	Reaktivní NO 625–30
Měrný povrch (m ² ·g ⁻¹)	1,5	1,6	6
D ₅₀ (μm)	3	2	2



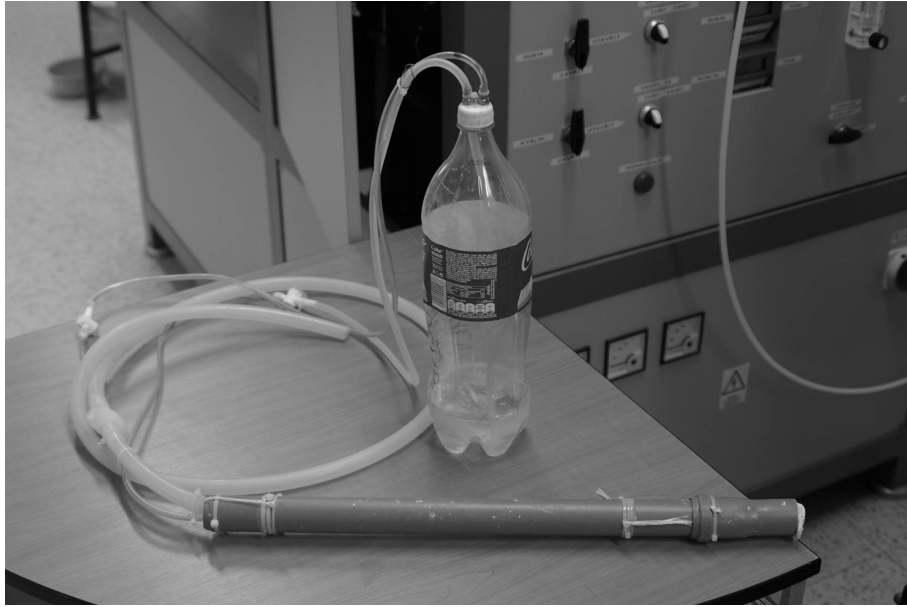
Obr. 4.1: Vliv smáčecího úhlu na pozici částice na rozhraní kapalina plyn.



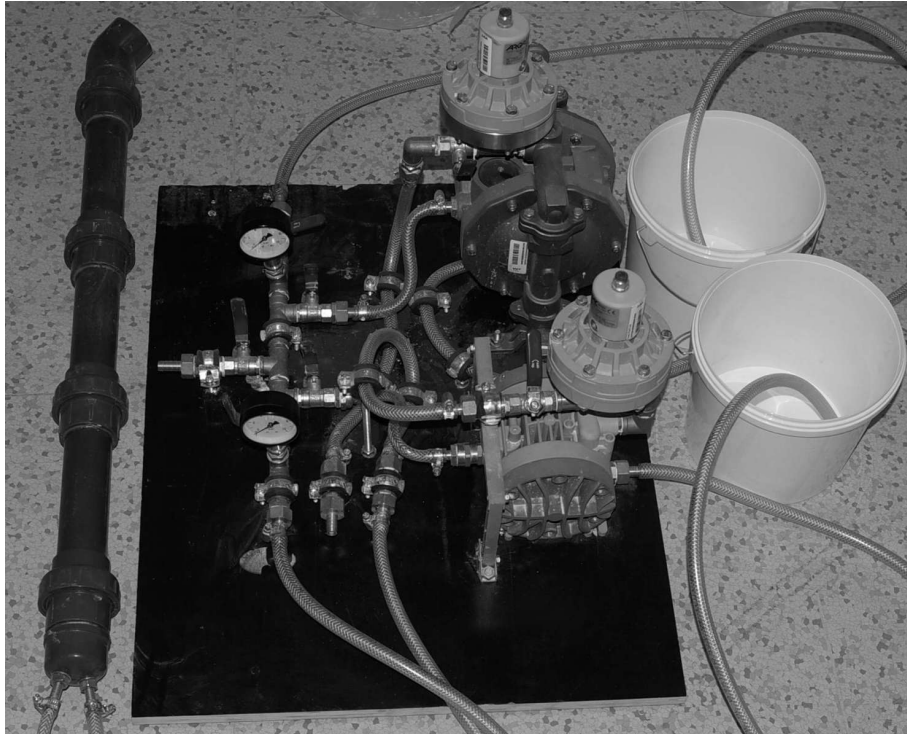
Obr. 4.2: Aglomeráty částic siliky



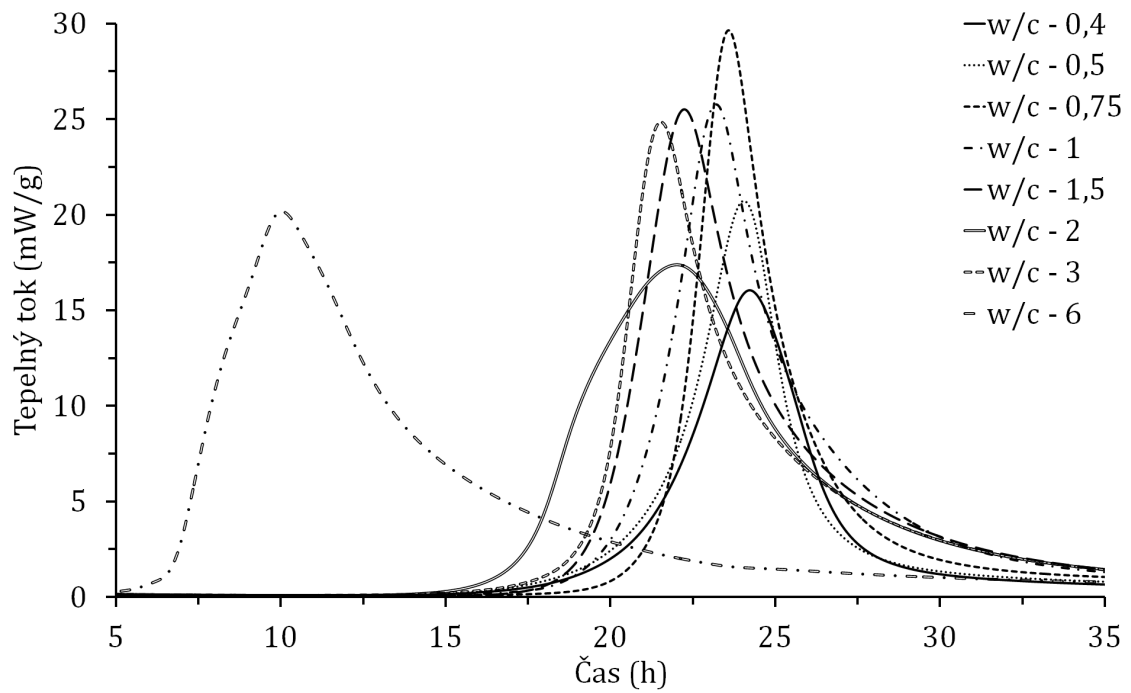
Obr. 4.3: Částice siliky v aglomerátu



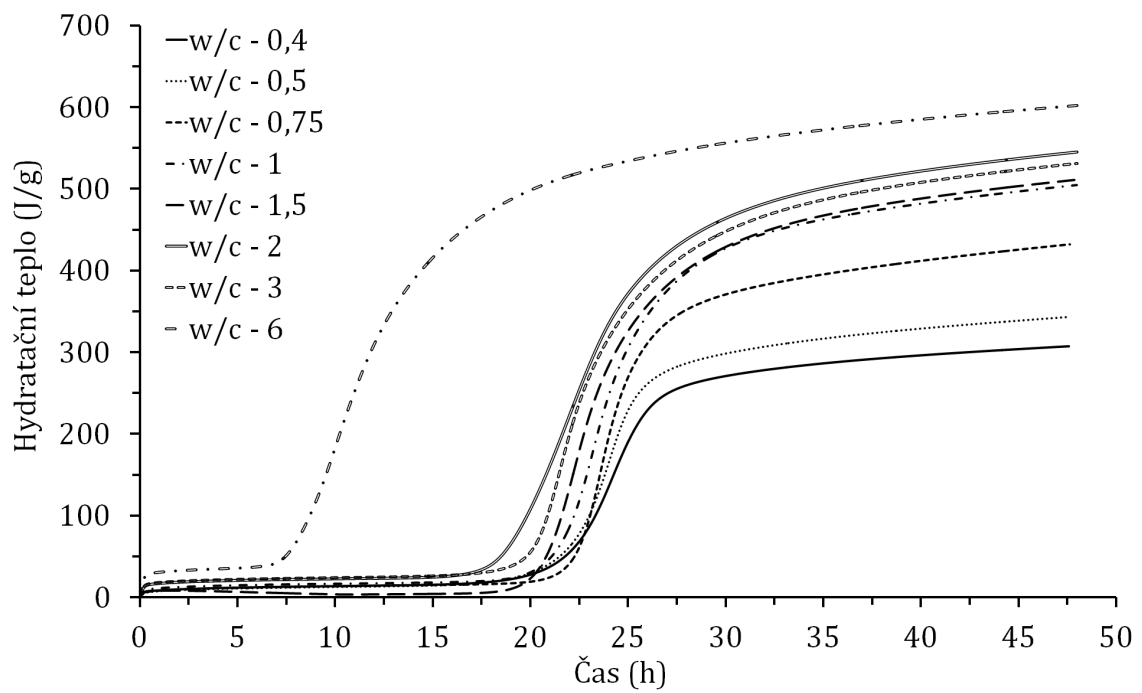
Obr. 4.4: Laboratorní generátor



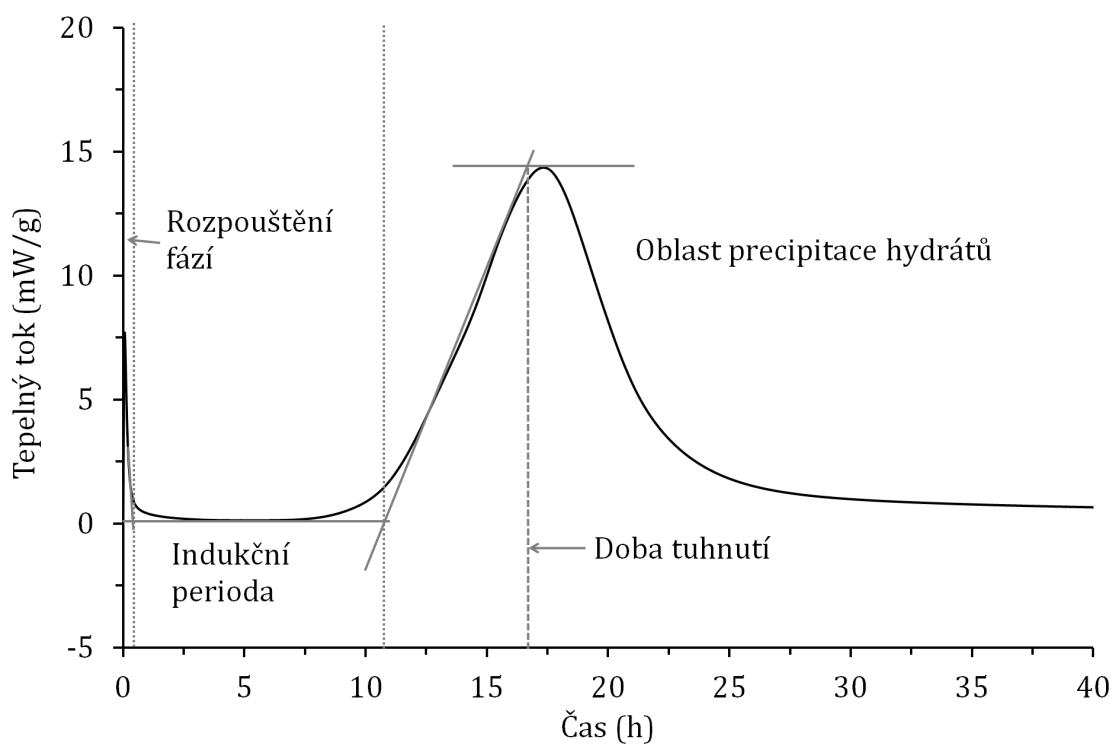
Obr. 4.5: Poloprovozní generátor



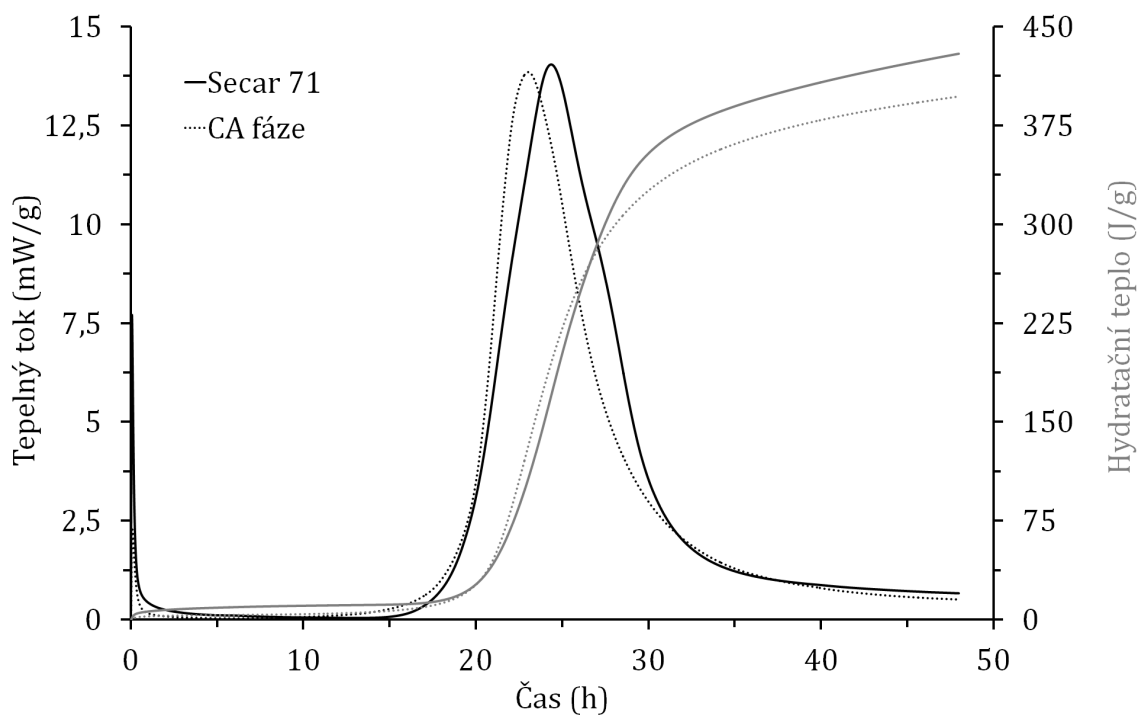
Obr. 4.6: Vývoj tepelného toku při hydrataci Secaru 71 v závislosti na různém w/c



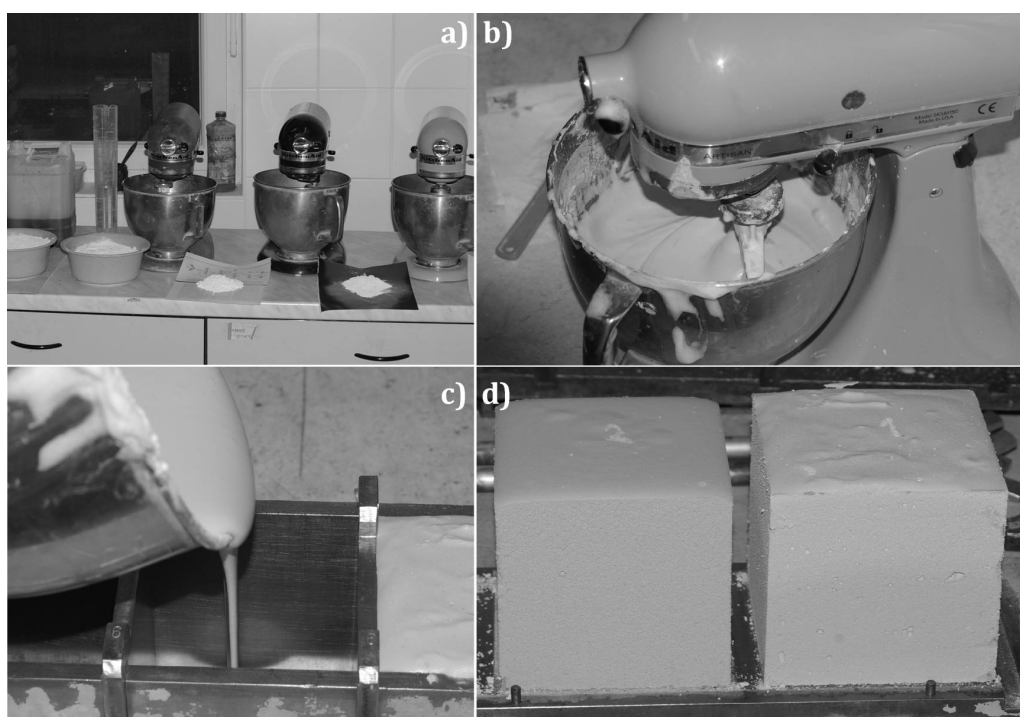
Obr. 4.7: Vývoj hydrata. tepla při hydrataci Secaru 71 v závislosti na různém w/c



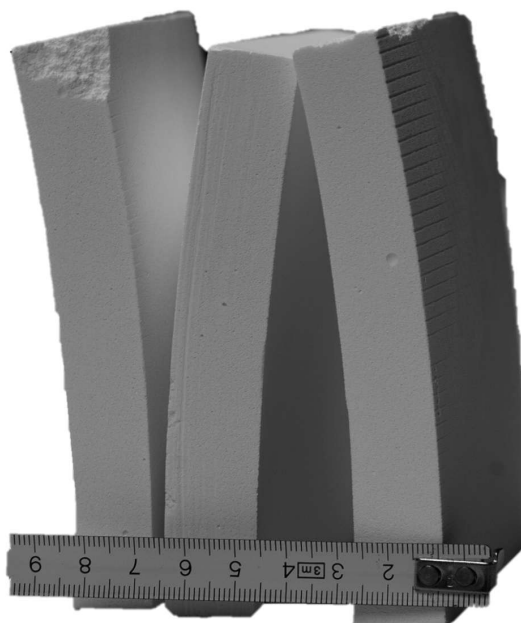
Obr. 4.8: Popis kalorimetrické křivky CAC



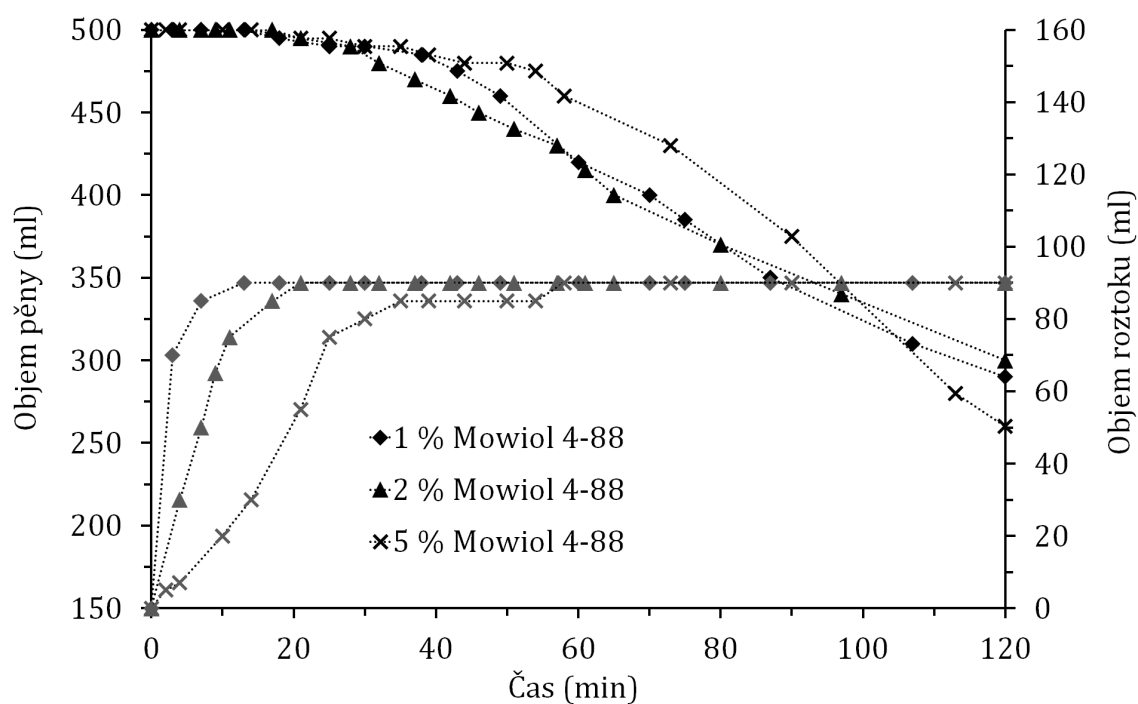
Obr. 4.9: Srovnání průběhu hydratace CAC a CA fáze při $w/c = 0,75$



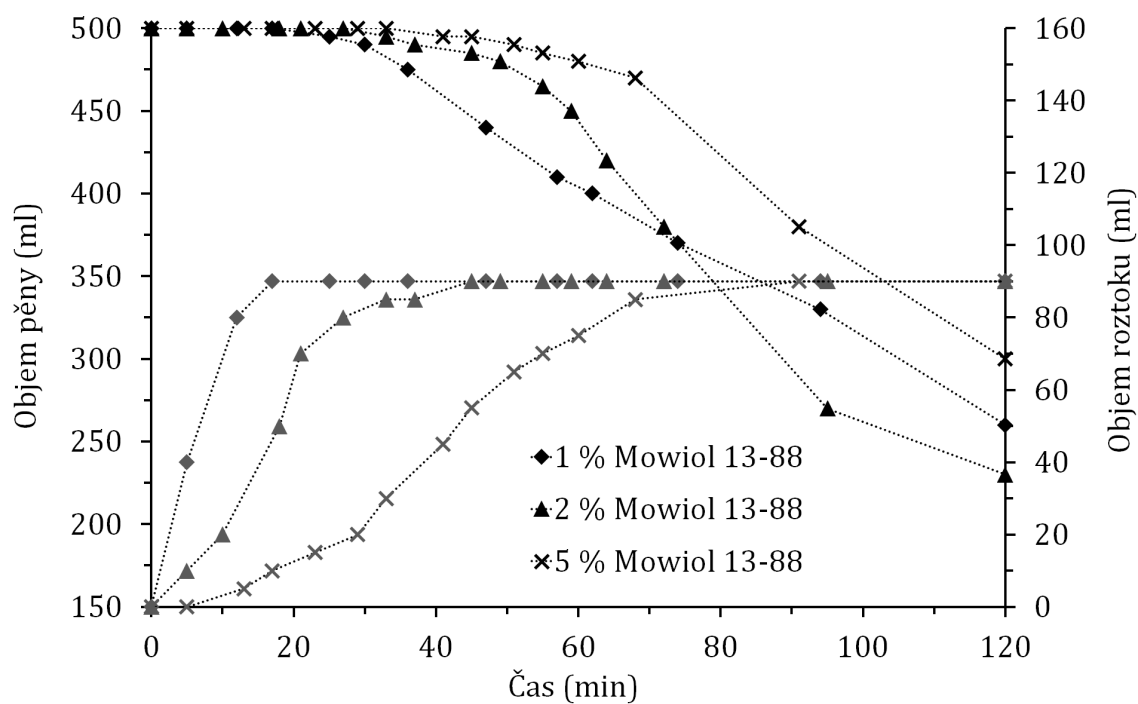
Obr. 4.10: a) Příprava surovin b) Míchávání pěny c) Odlití ŽB d) Odformování vzorků



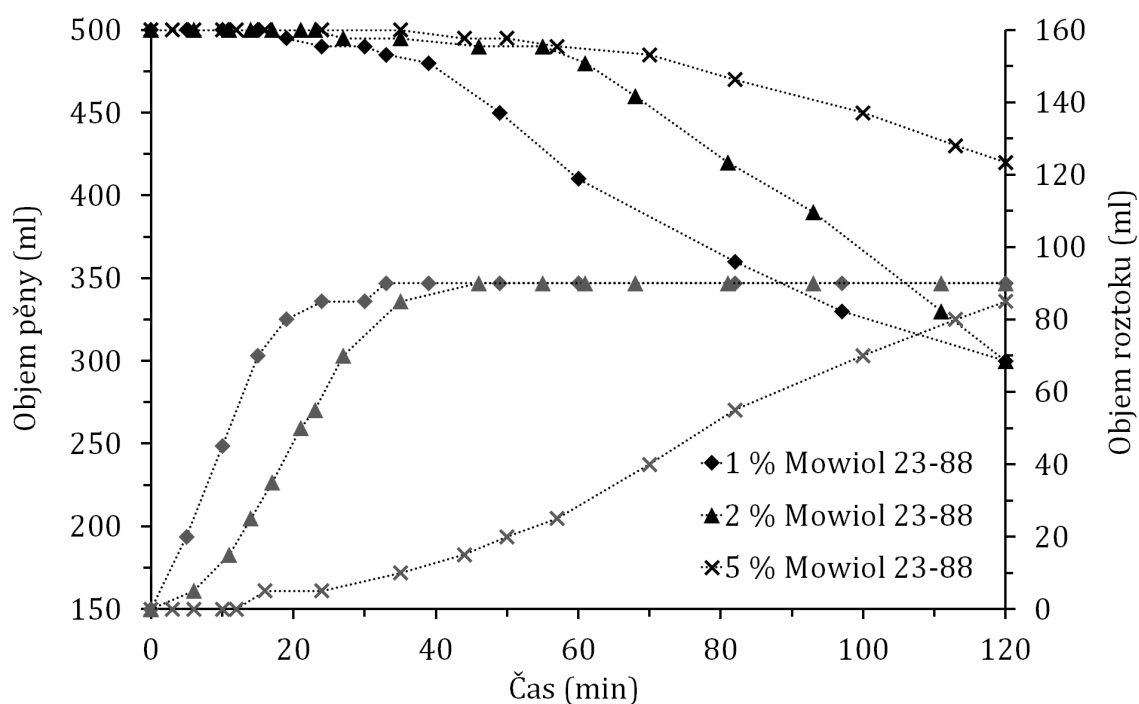
Obr. 4.11: Průhyb prvních a posledních vzorků vlivem teplotního pole pece.



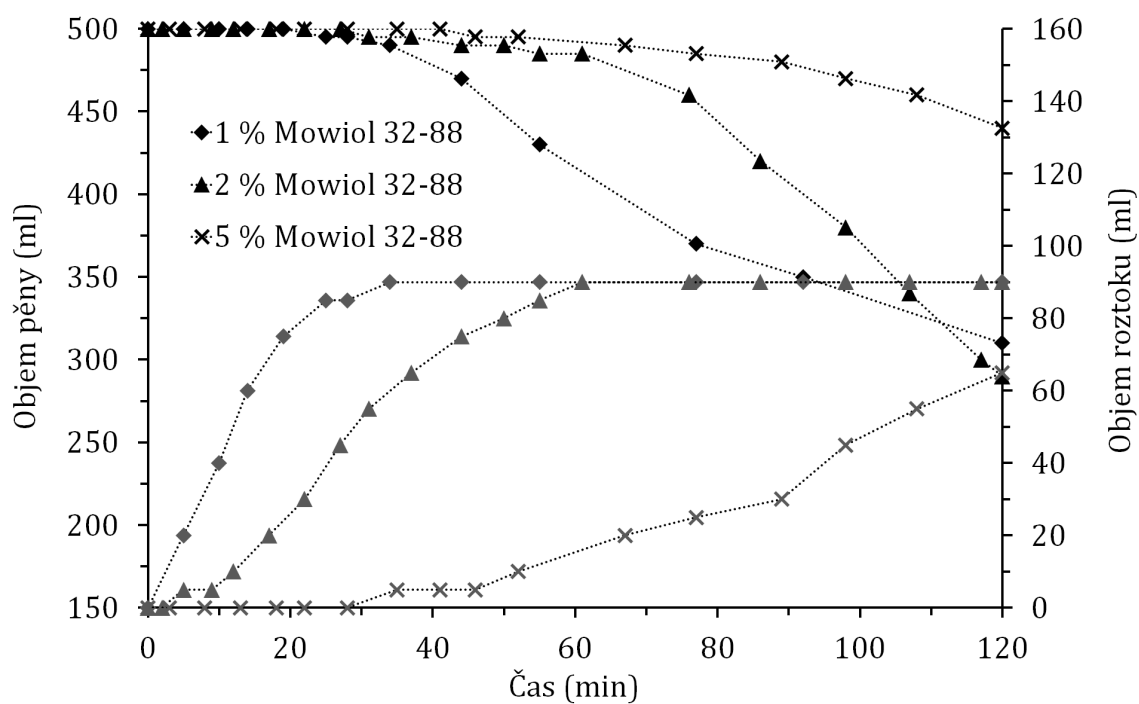
Obr. 4.14: Vliv přidavku PVAI Mowiol 4–88 na stabilitu pěny FOAM GA 285



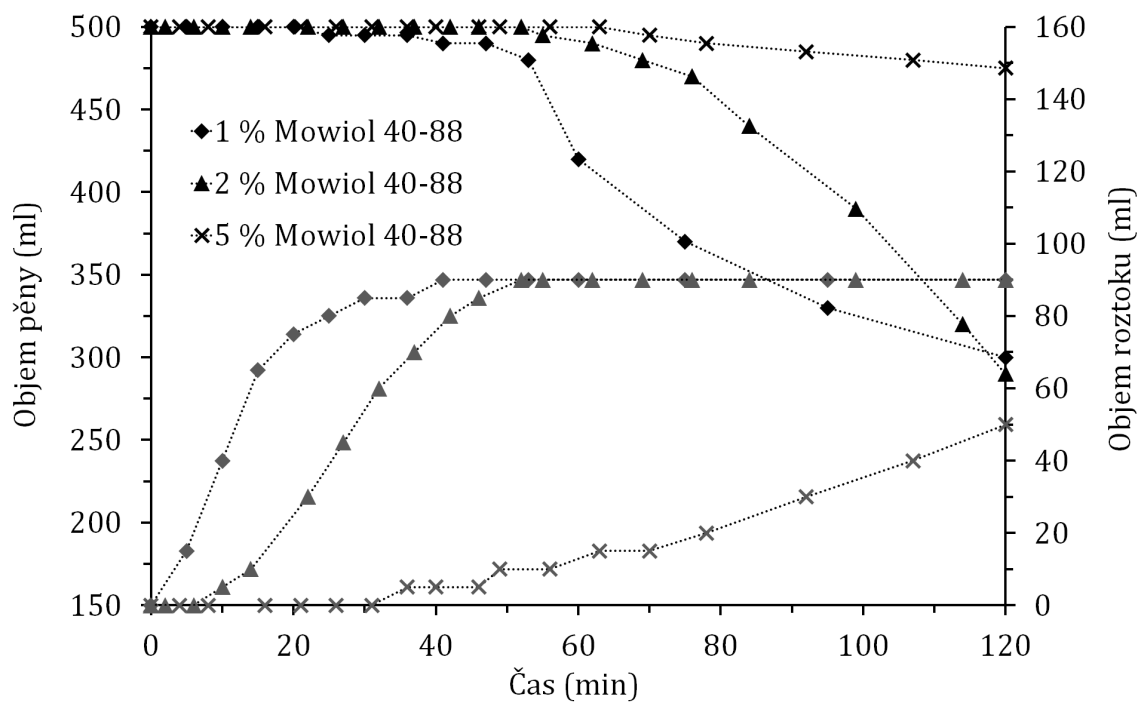
Obr. 4.15: Vliv přidavku PVAI Mowiol 13–88 na stabilitu pěny FOAM GA 285



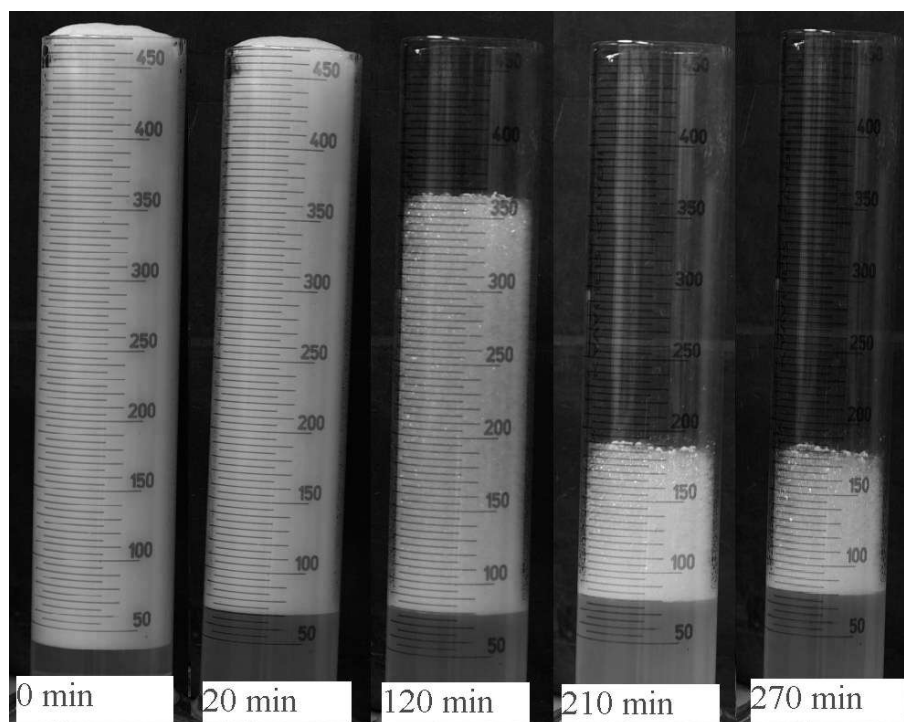
Obr. 4.16: Vliv přídavku PVAI Mowiol 23–88 na stabilitu pěny FOAM GA 285



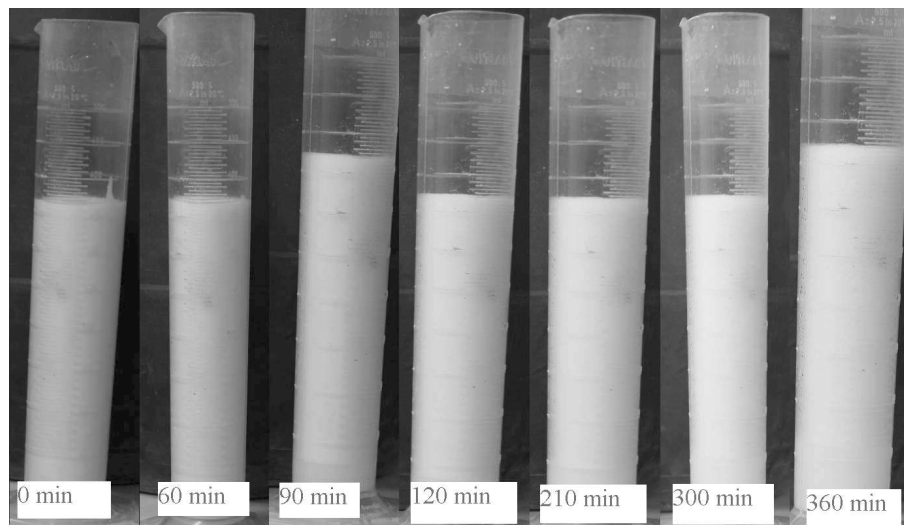
Obr. 4.17: Vliv přídavku PVAI Mowiol 32–88 na stabilitu pěny FOAM GA 285



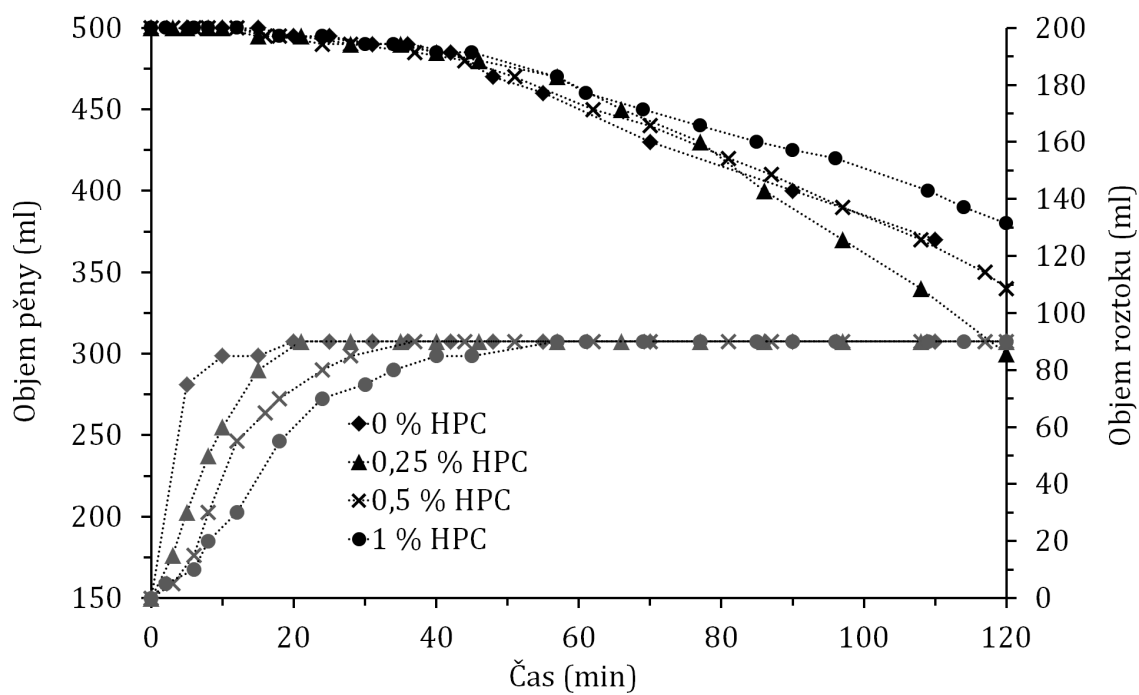
Obr. 4.18: Vliv přídavku PVAI Mowiol 40–88 na stabilitu pěny FOAM GA 285



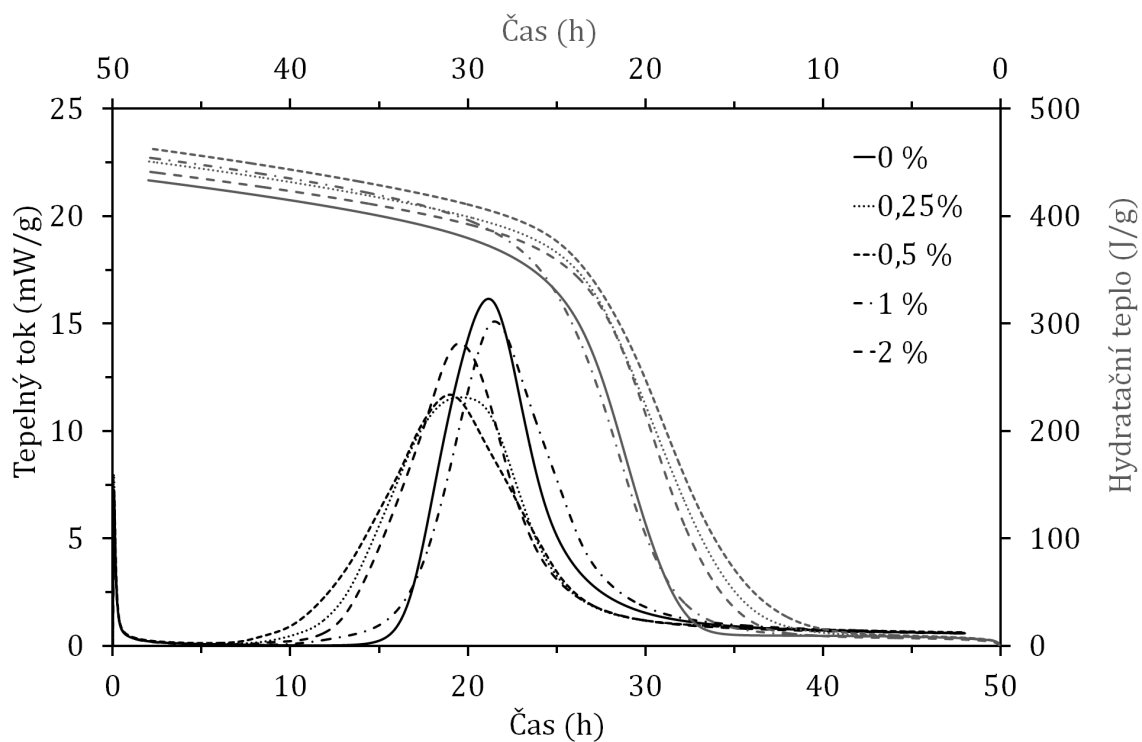
Obr. 4.19: Stabilita pěny připravené s pomocí tenzidu SCHM



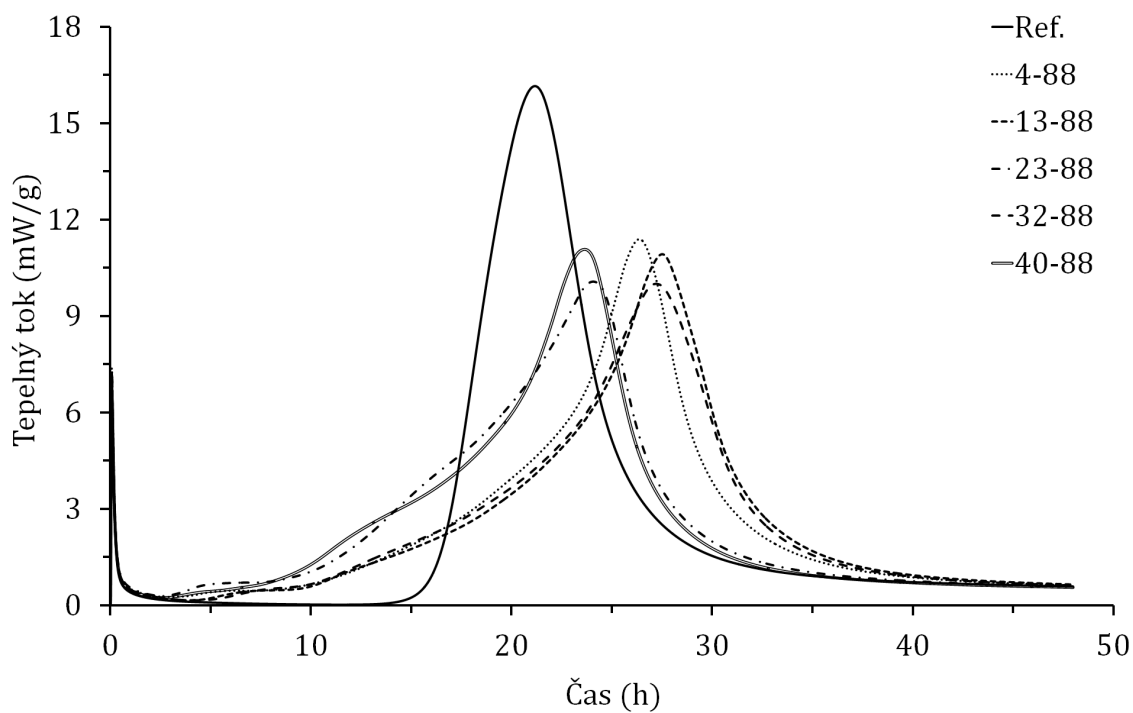
Obr. 4.20: Stabilita pěny připravené s pomocí tenzidu SCHM se stabilizátorem CTAB



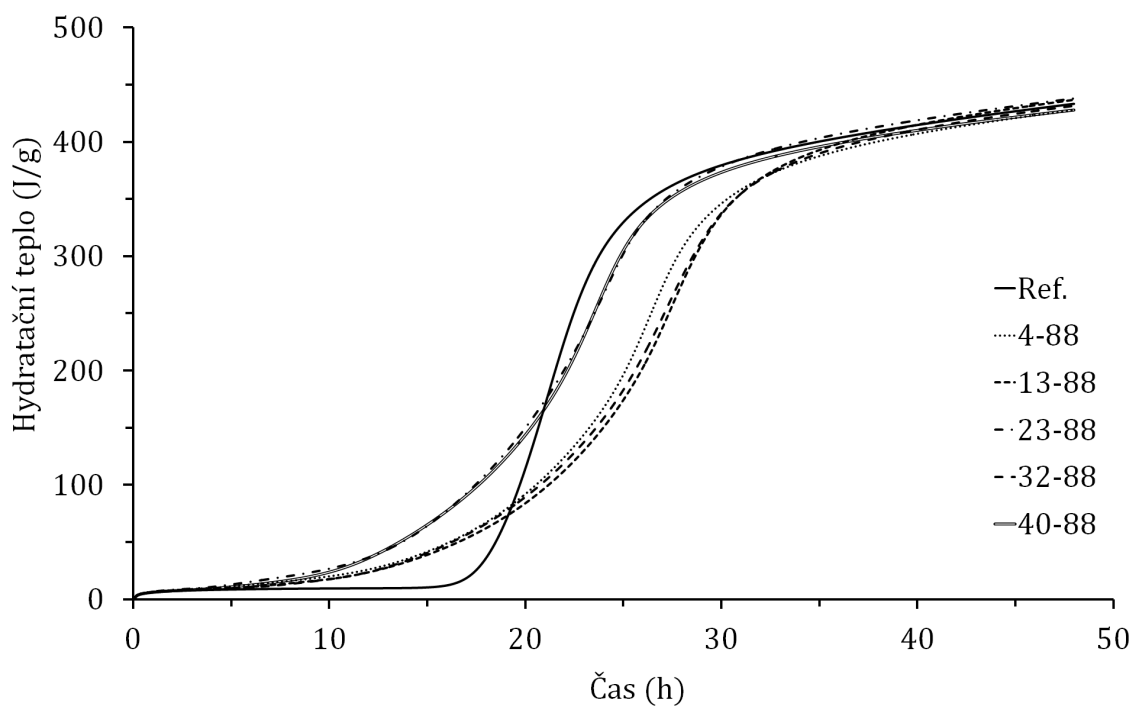
Obr. 4.21: Vliv přidavku HPC na stabilitu pěny FOAM GA 285



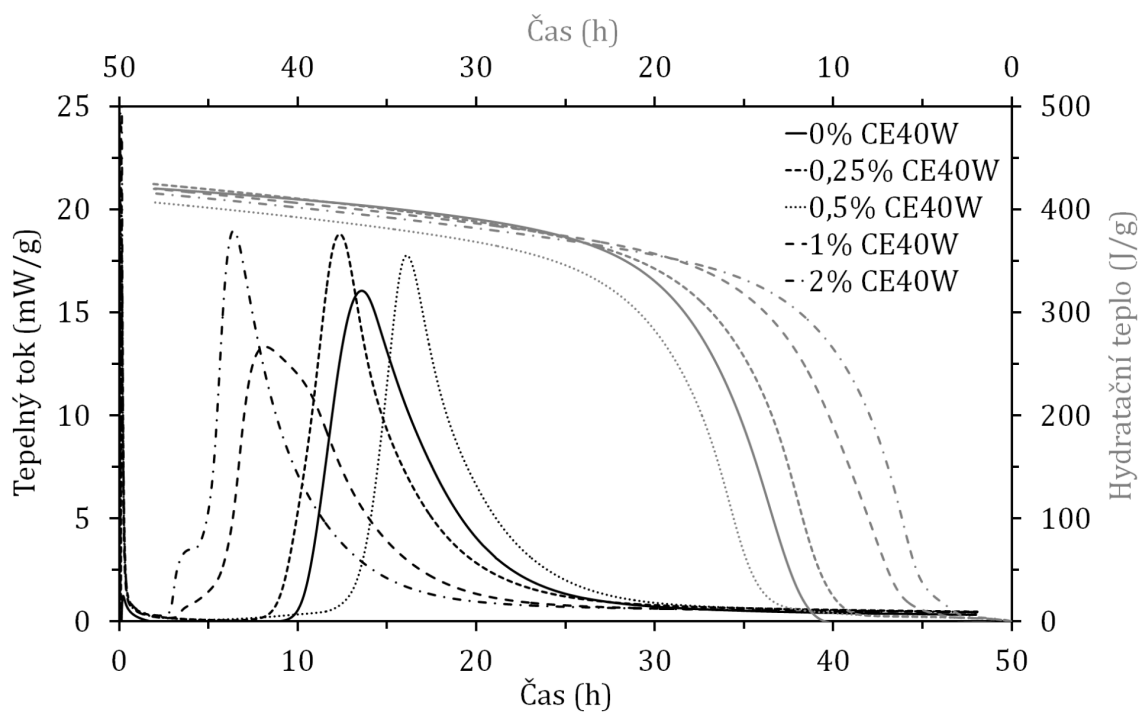
Obr. 4.22: Vliv CTAB na hydrataci Secaru 71



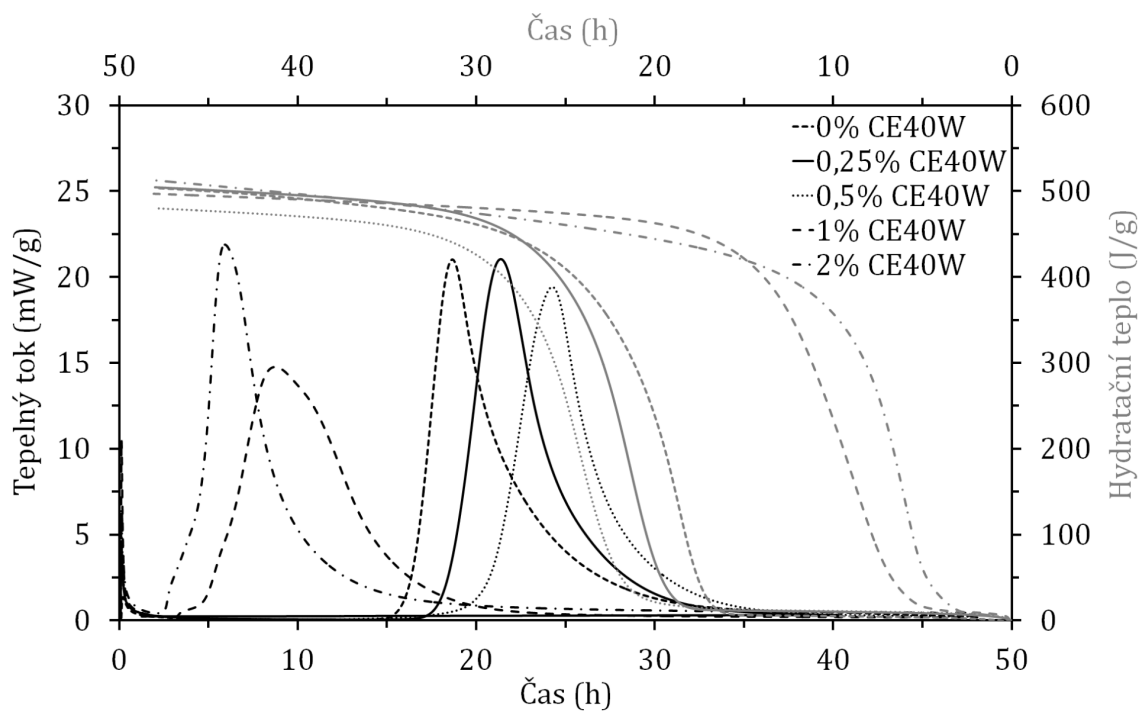
Obr. 4.23: Vliv M_w PVAI na vývoj tepelného toku během hydratace Secaru 71



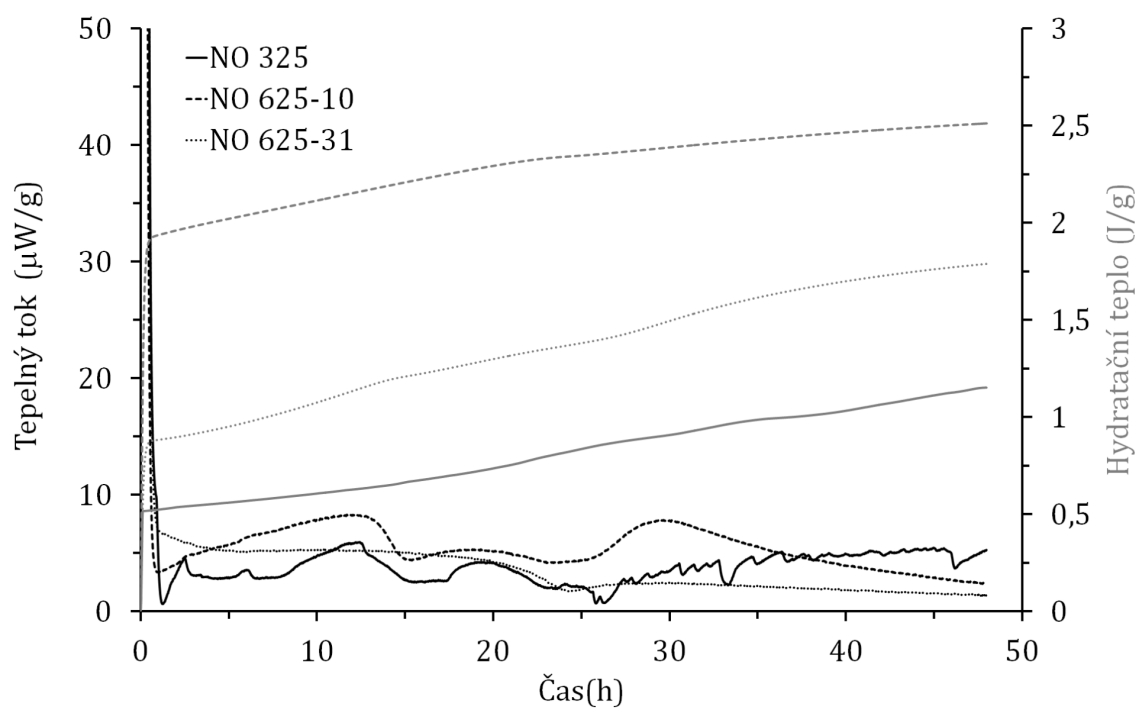
Obr. 4.24: Vliv M_w PVAI na vývoj hydr. tepla během hydratace Secaru 71



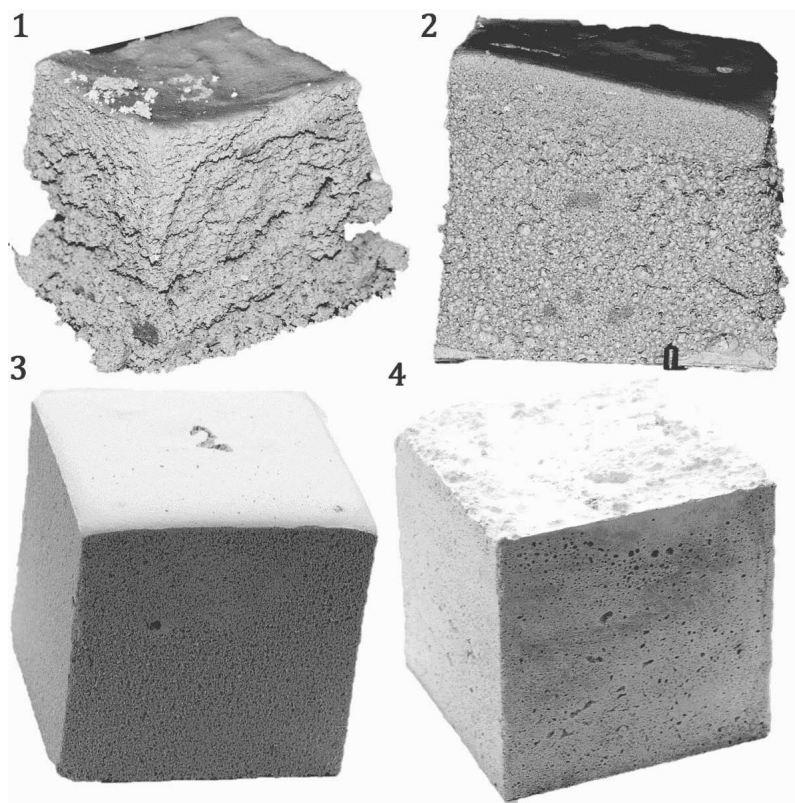
Obr. 4.25: Efekt SP CE40W na hydrataci cementu CA14M (Almatis)



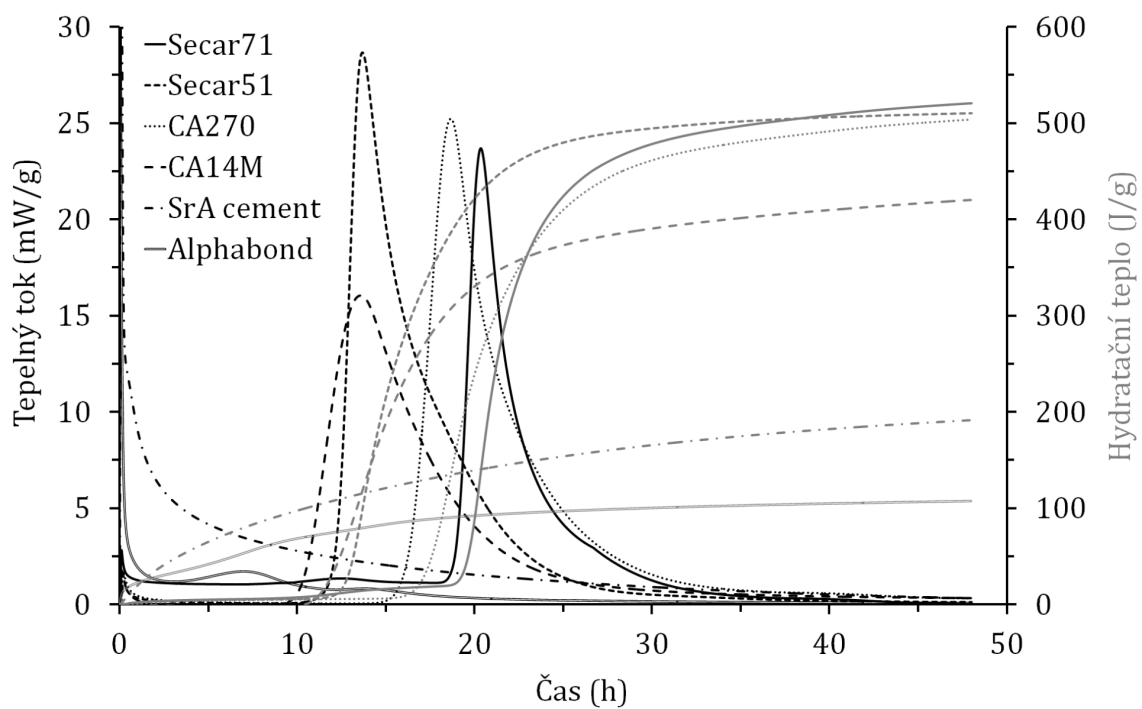
Obr. 4.26: Efekt SP CE40W na hydrataci cementu CA270 (Almatis)



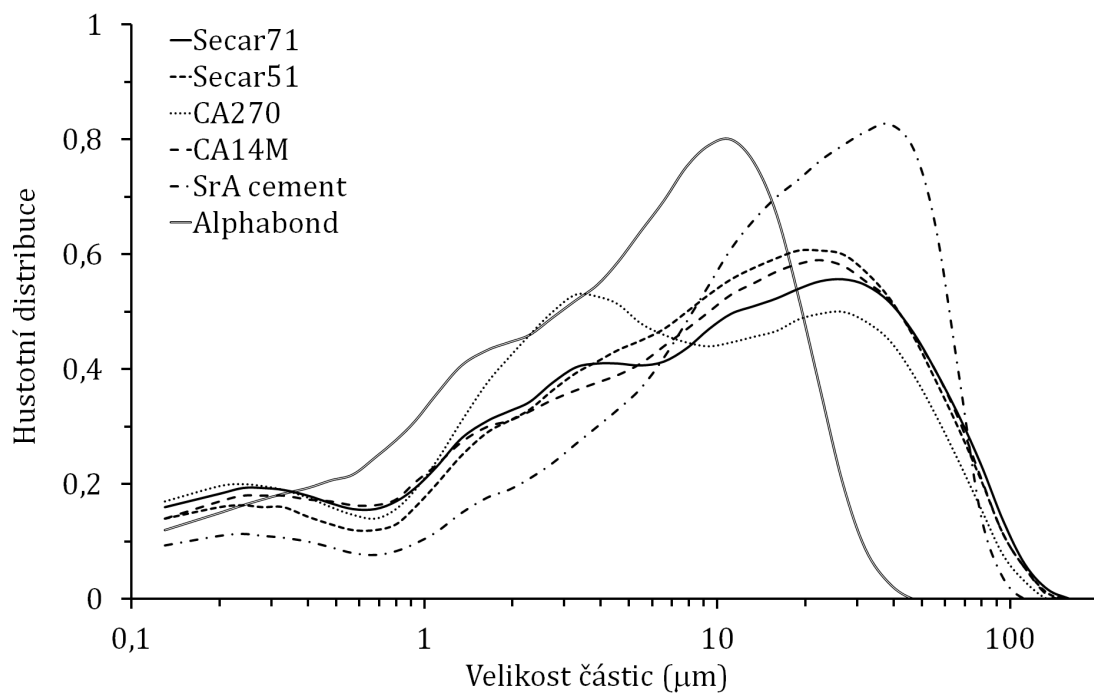
Obr. 4.27: Kalorimetrické ověření hydraulické neaktivity alumin NO...



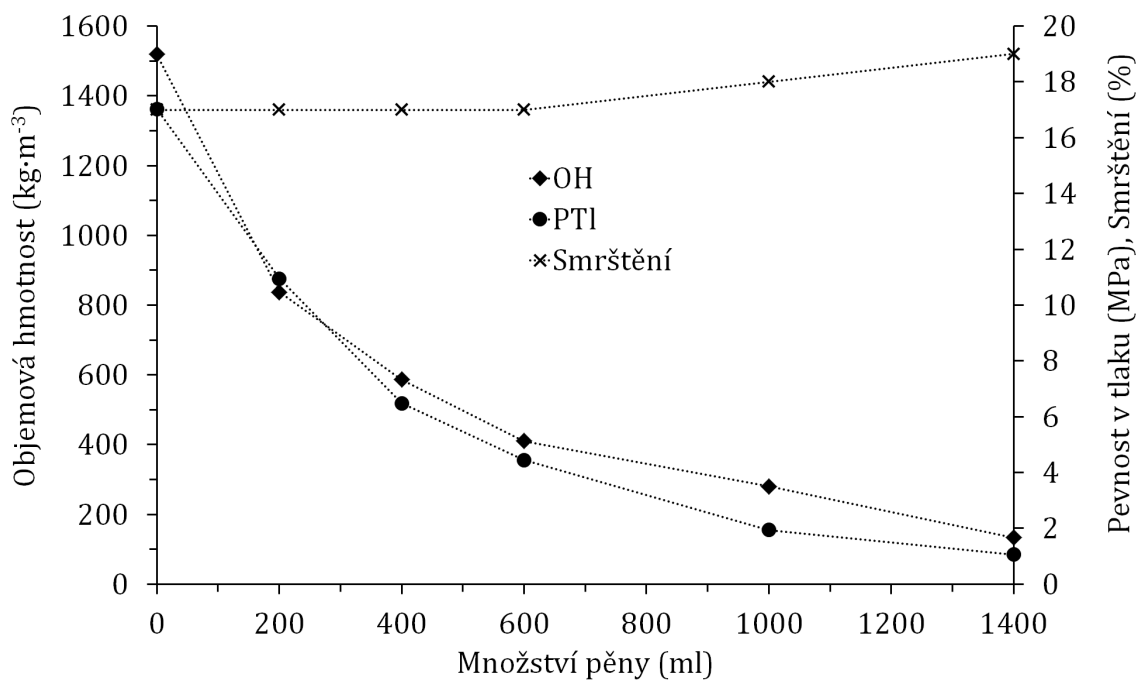
Obr. 4.28: Vzorek 1 a 2 nedostatečné, 3 dostačující a 4 optimální manipul. pevnosti



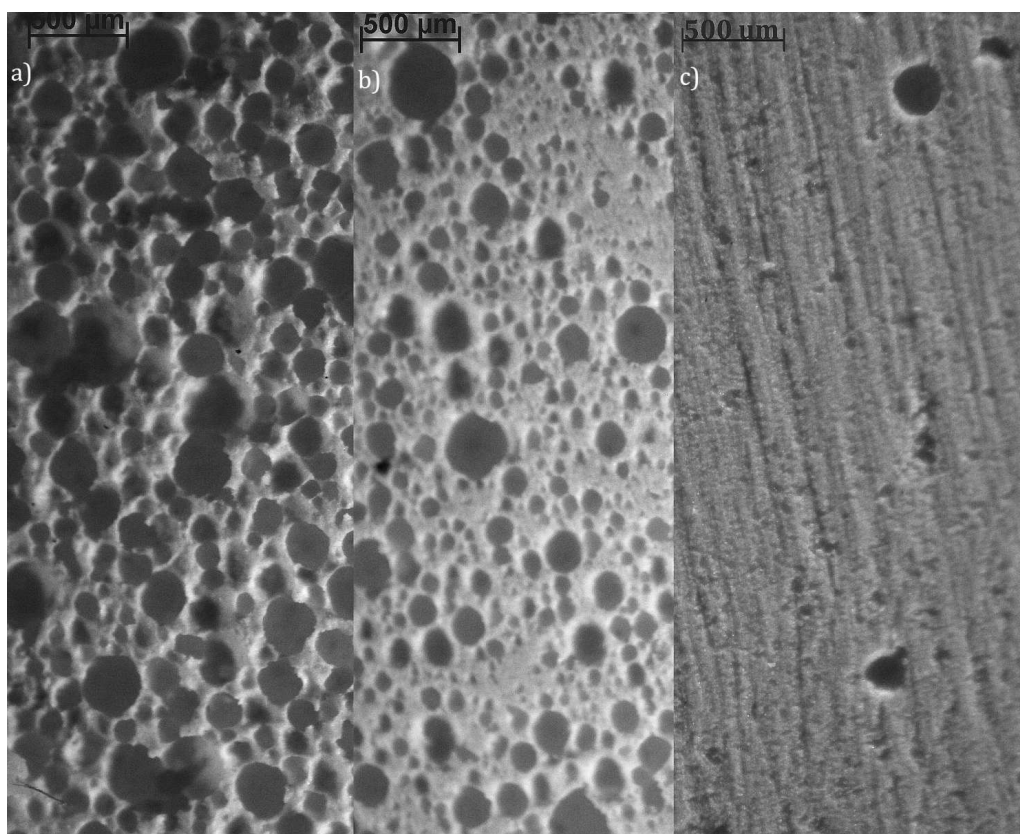
Obr. 4.29: Porovnání průběhu hydratace různých hydraulických pojiv



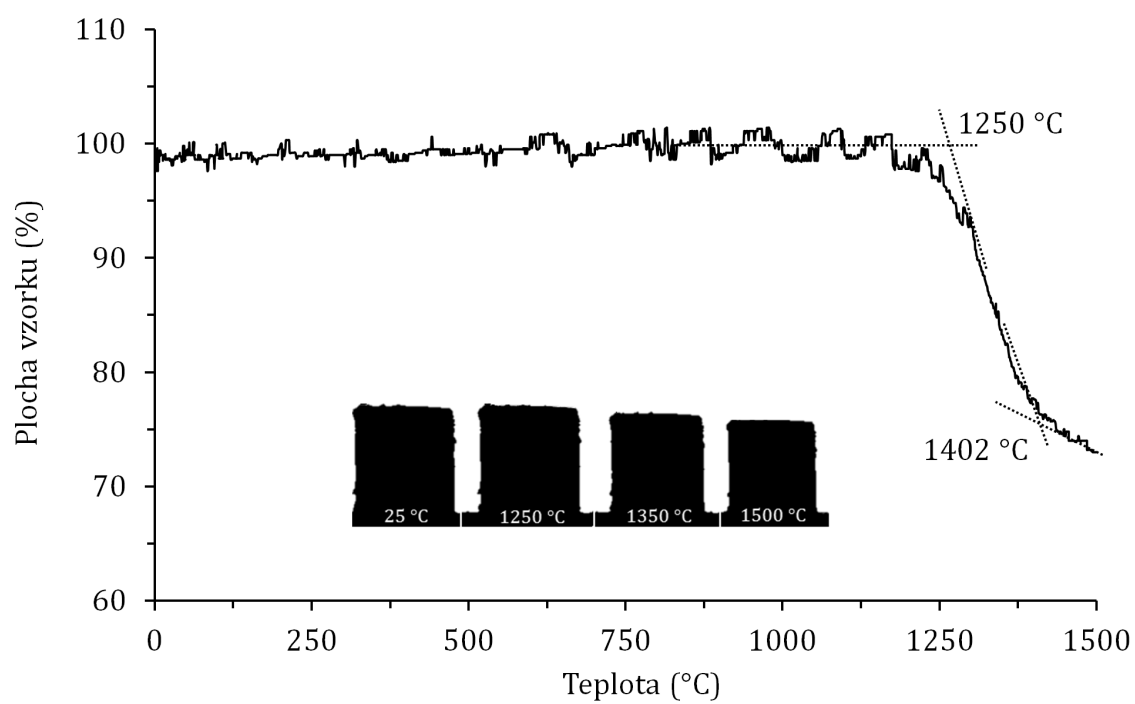
Obr. 4.30: Porovnání velikosti částic různých hydraulických pojiv



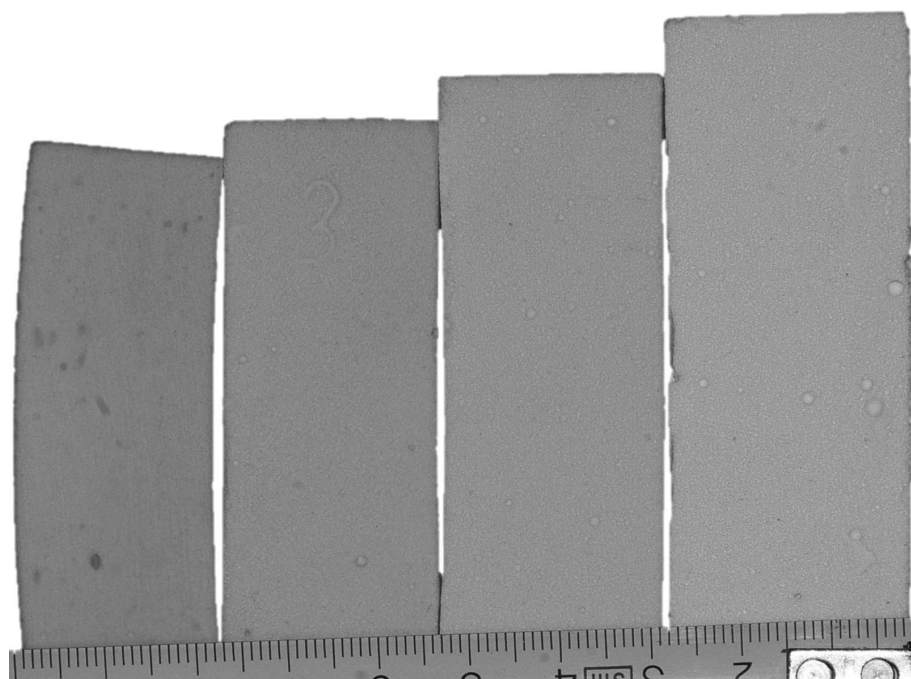
Obr. 4.31: Závislost OH, PTL a smrštění na množství vodné pěny



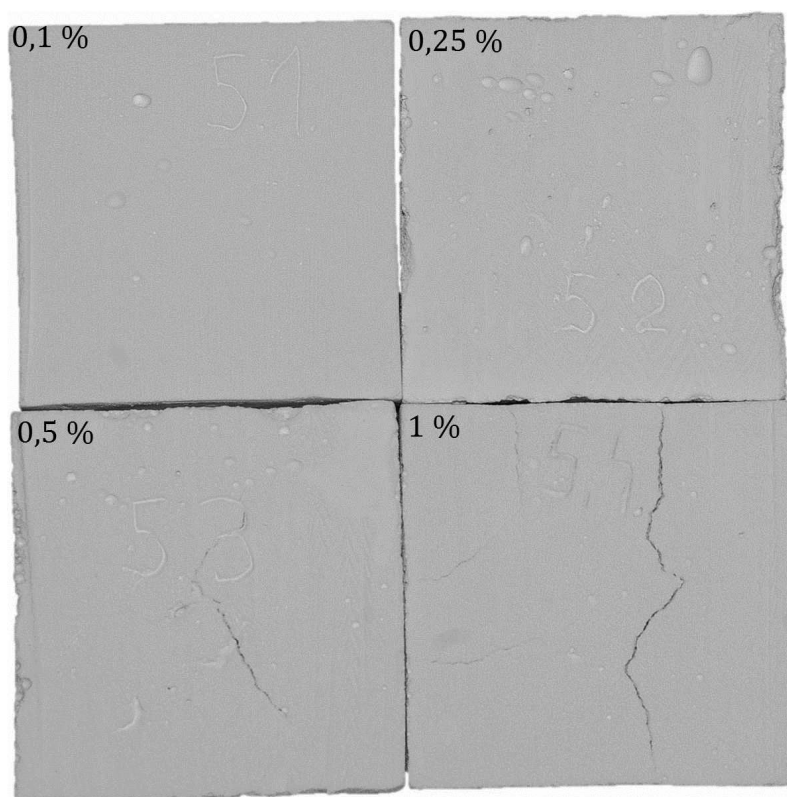
Obr. 4.32: Vzhled vzorků vylehčených tenzidem SCHM: a) 1,5 % b) 0,4 % c) 0 %



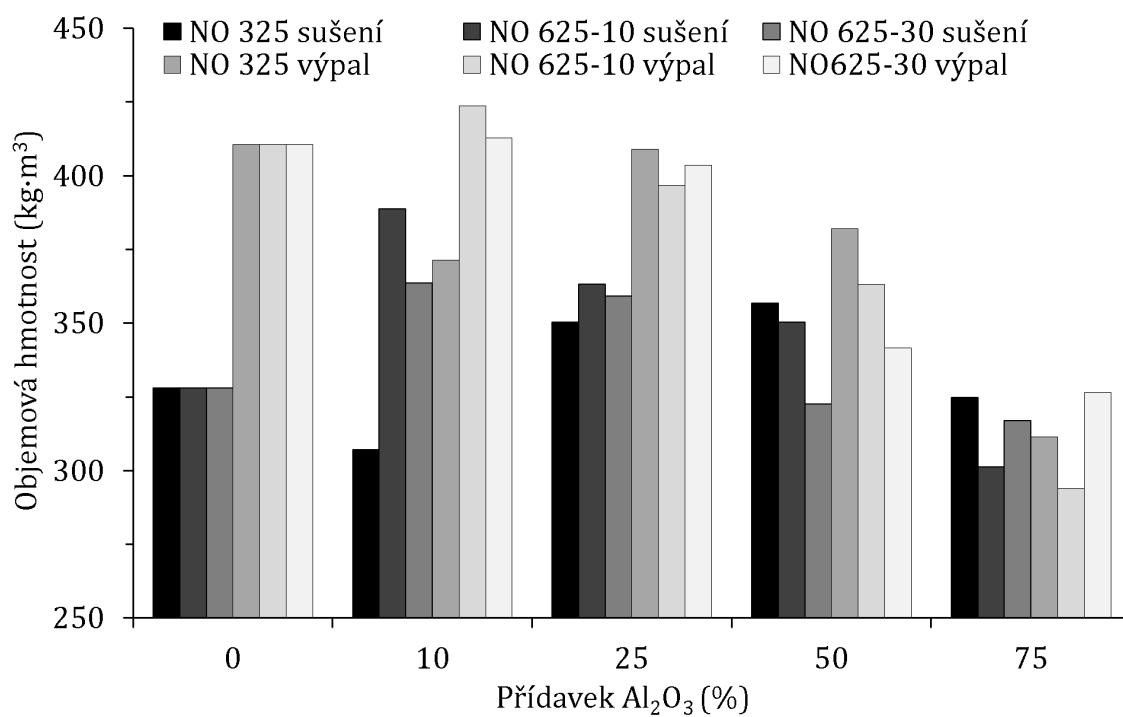
Obr. 4.33: Žárová mikroskopie kaolinového ŽB



Obr. 4.34: Kaolinový ŽB zleva po výpalu na 1250, 1400, 1500 a 1600 °C



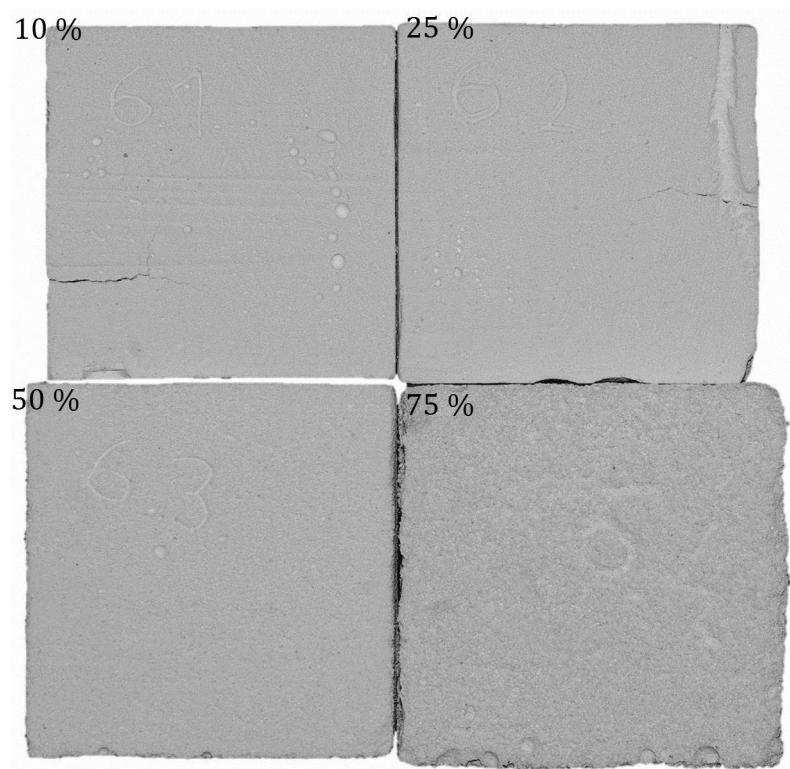
Obr. 4.35: Vliv přídavku CMC 0,1–1% na tvorbu trhlin v žárobetonu



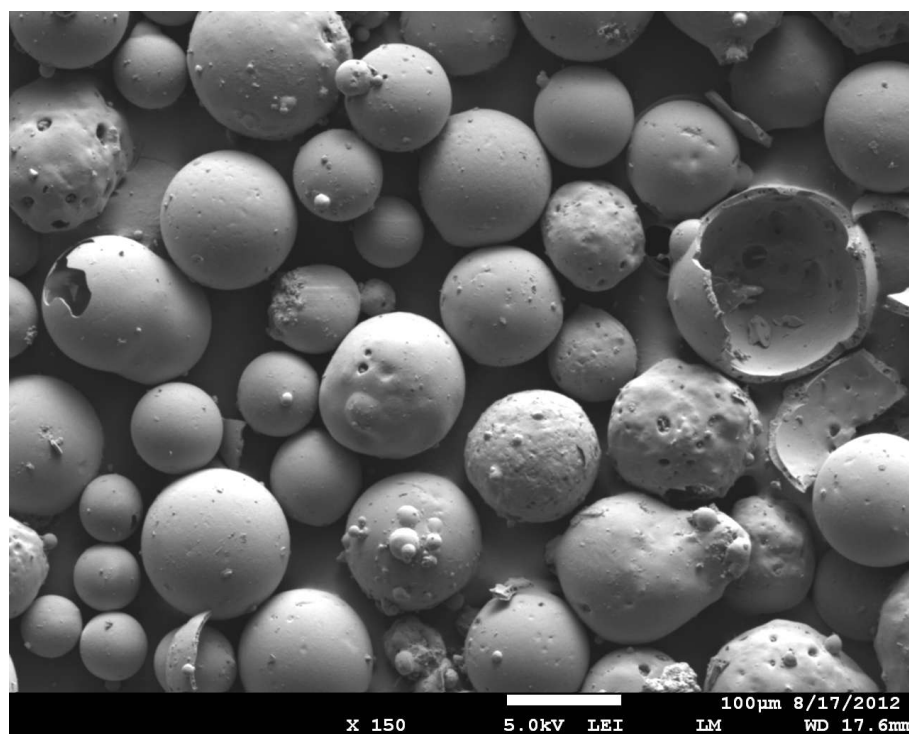
Obr. 4.36: Závislost OH kaol. ŽB na obsahu reaktivních alumin



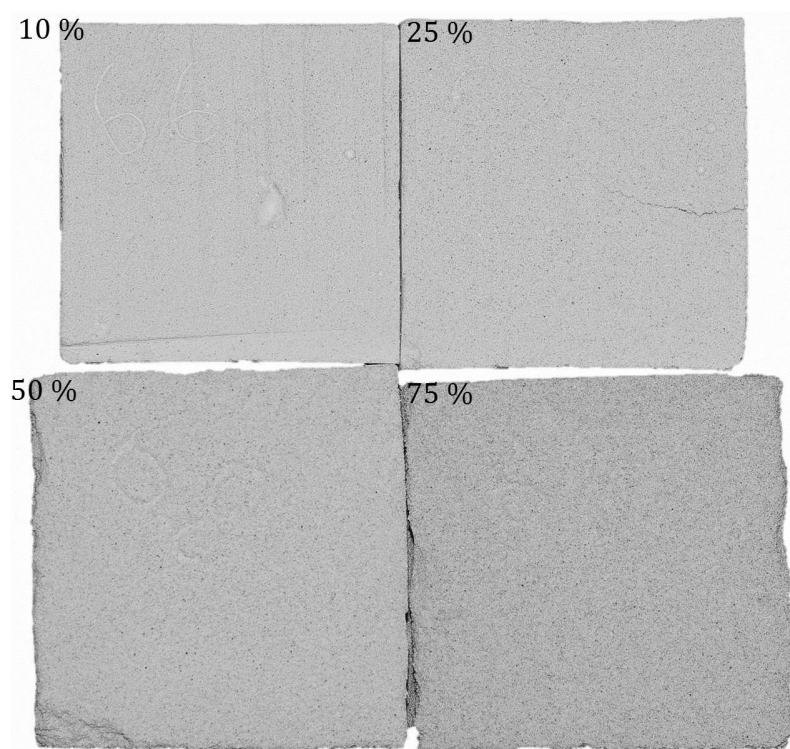
Obr. 4.37: Výskyt trhlin v ŽB s obsahem Al₂O₃ po tuhnutí pojiva



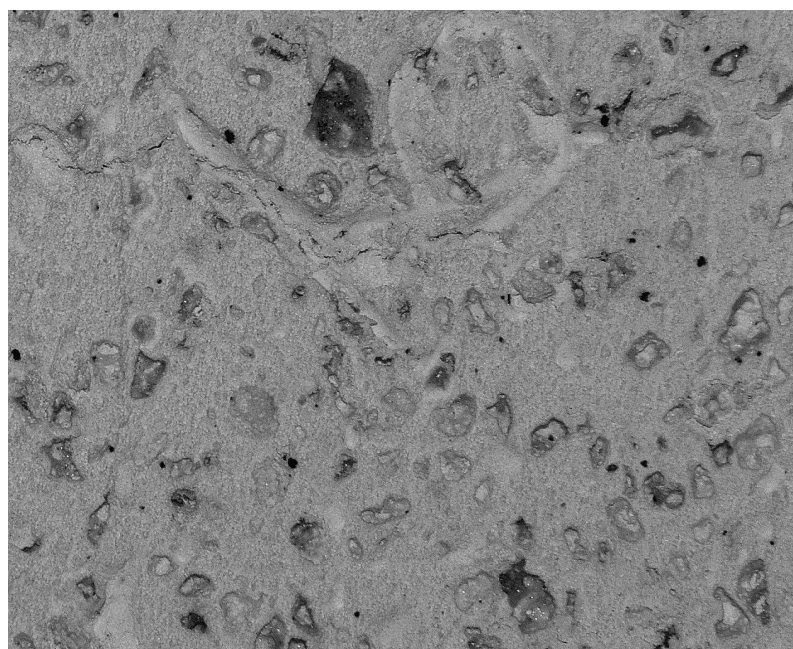
Obr. 4.38: Náhrada kaolinu zlomem 0-1 o obsahu 10,25,50 a 75 %



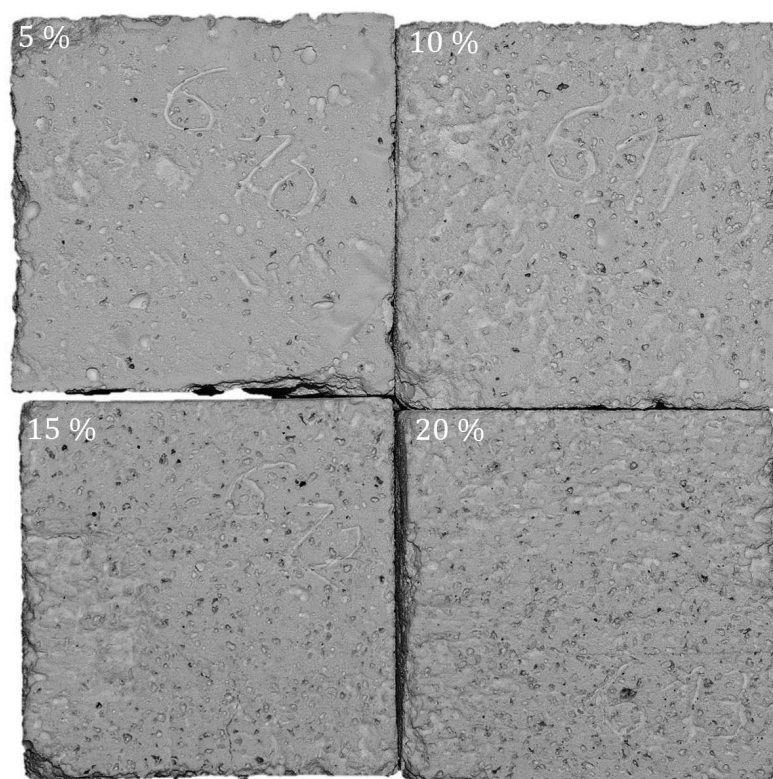
Obr. 4.39: Částice cenosfér WSG



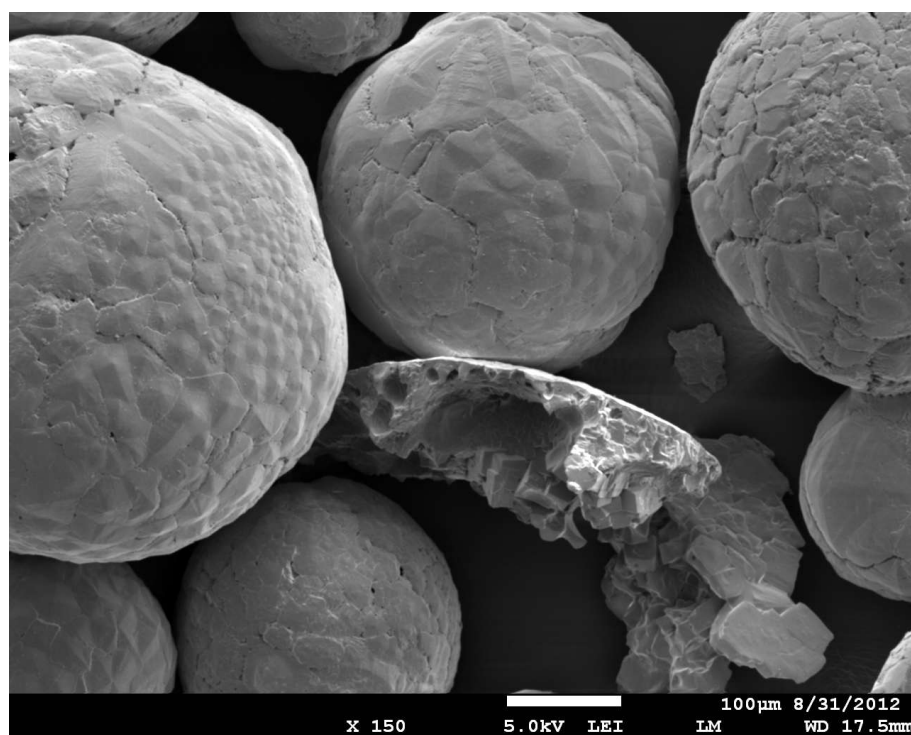
Obr. 4.40: Vzhled vzorků s přidavkem cenosfér WSG o obsahu 10, 25, 50, 75 %



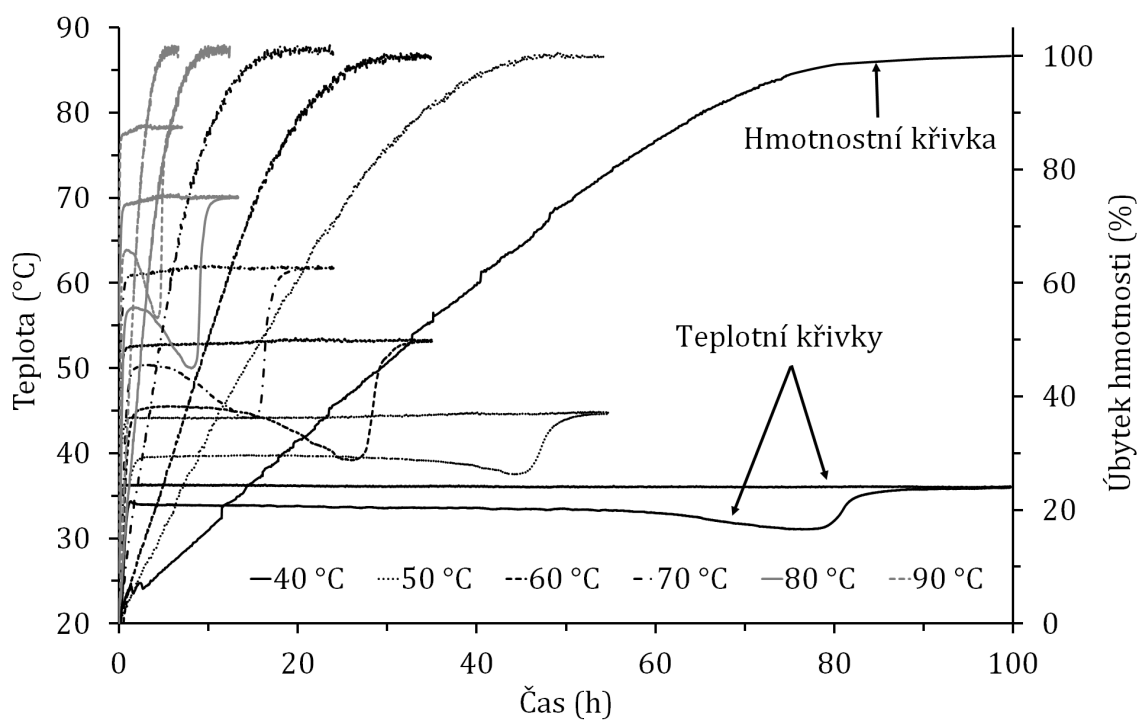
Obr. 4.41: Vzhled vzorků vytavených částic perlitu po výpalu 1250 °C



Obr. 4.42: Vzhled vzorků s přidavkem perlitu 5, 10, 15, 20 %



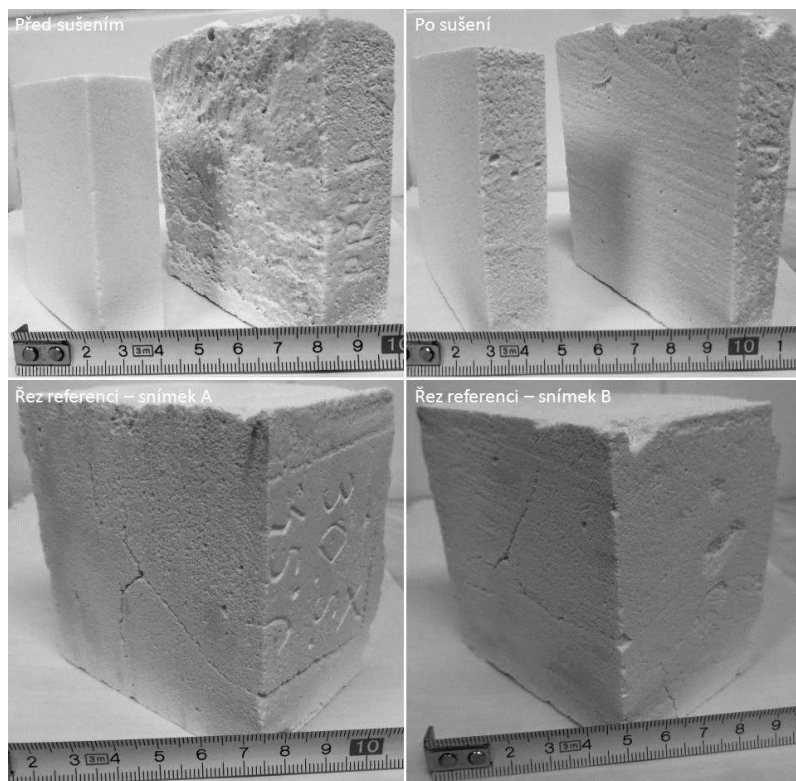
Obr. 4.43: Částice kuličkového korundu



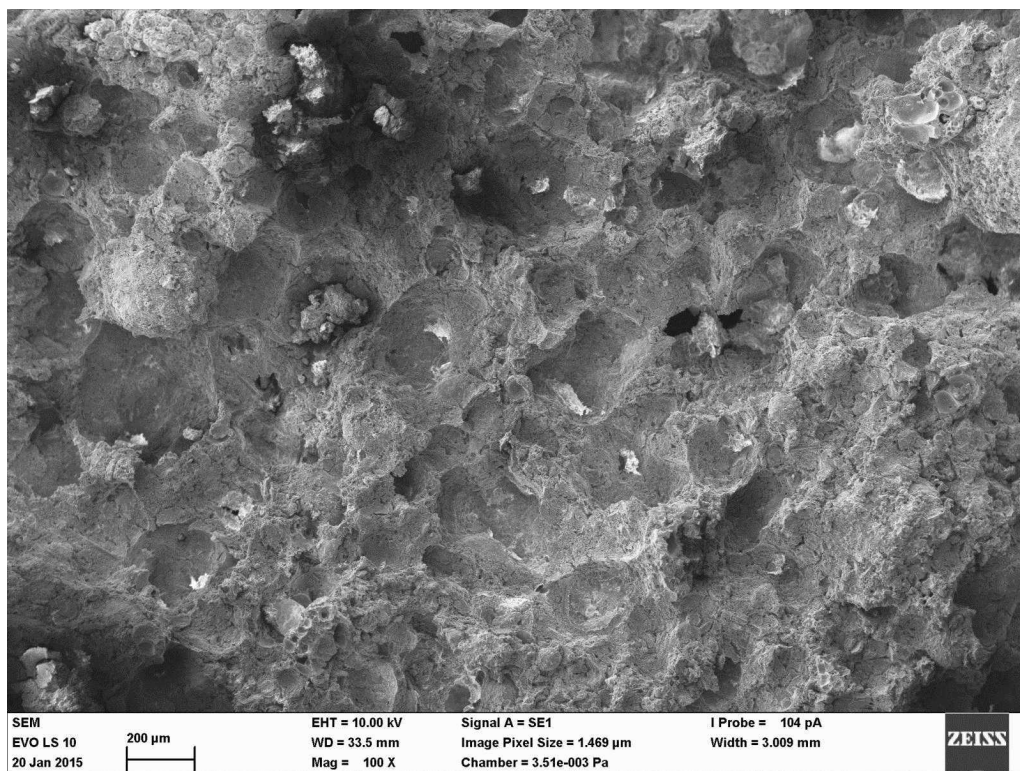
Obr. 4.44: Sušící křivky žárobetonu na bázi kaolinu při různých teplotách média



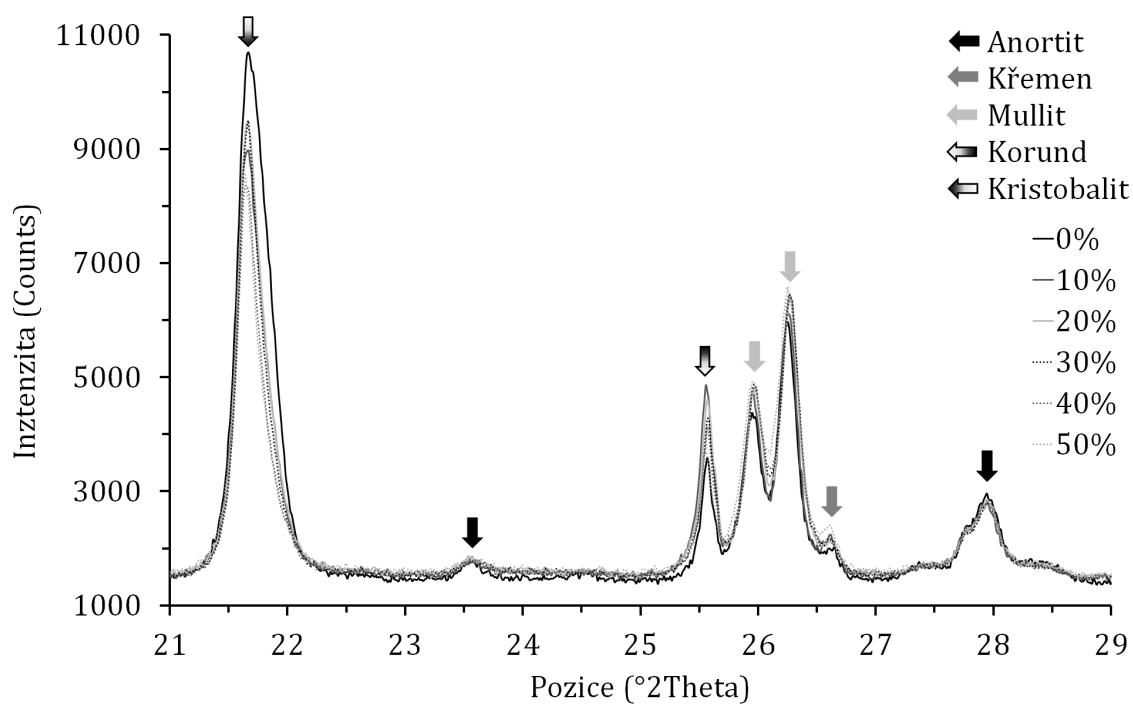
Obr. 4.45: Typ míchadla při in-situ napěňování kaolinového ZB tenzidem SCHM



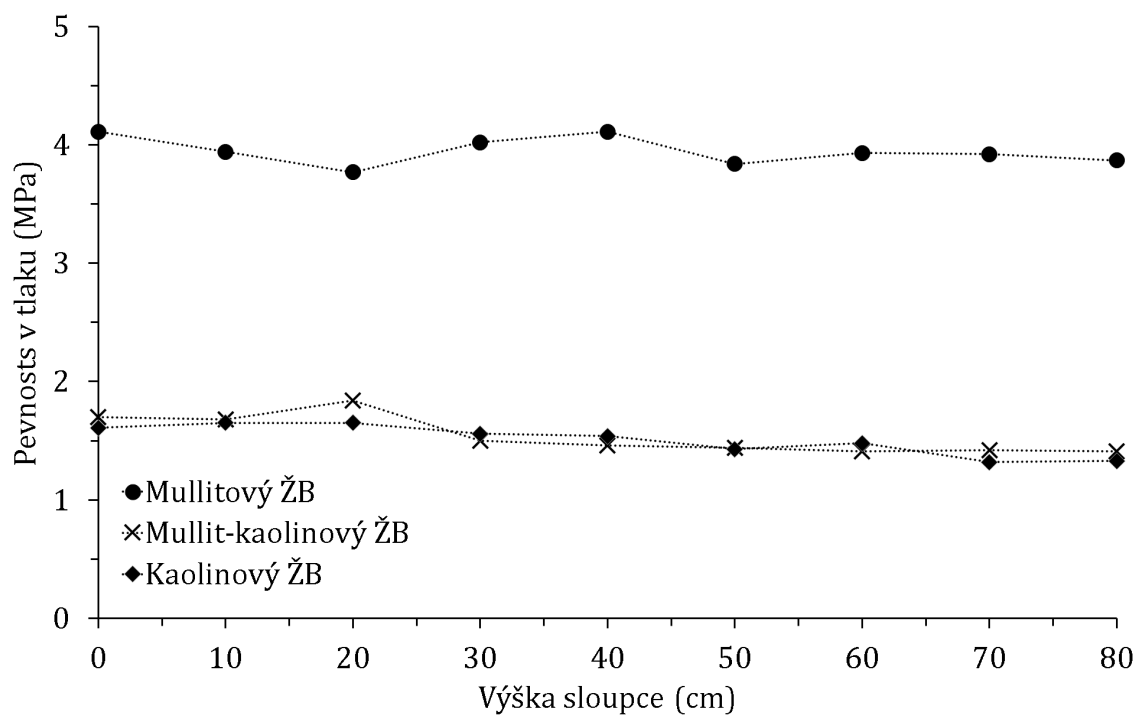
Obr. 4.46: Vzhled vzorku analýze vzniku defektů při sušení



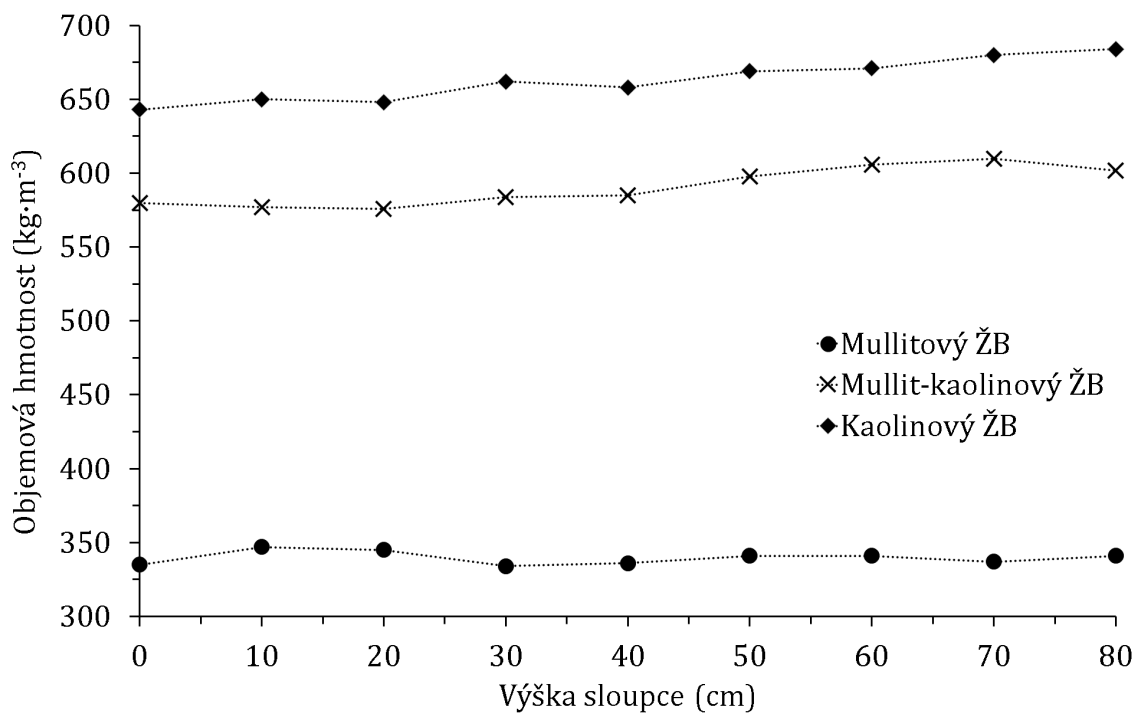
Obr. 4.47: Vzorek ŽB vylehčovaný 2,5 min s 0,25 % SCHM



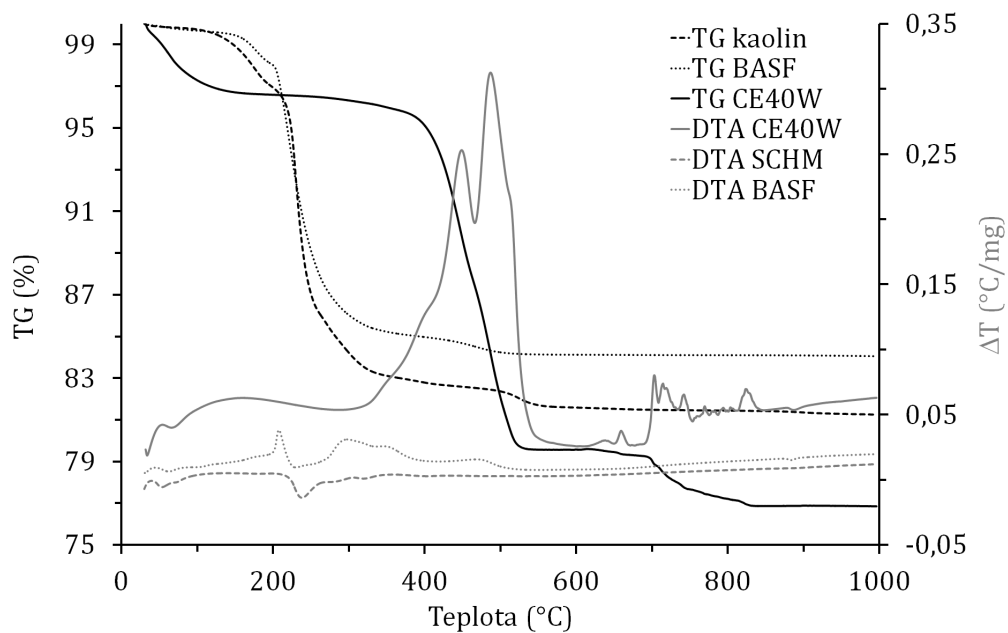
Obr. 4.48: Změny mineralogického složení mullitového ŽB vylehčeného pomocí kaolinového ŽB



Obr. 4.49: Závislost PTL na sloupci ŽB



Obr. 4.50: Závislost OH na sloupci ŽB



Obr. 4.51: Chování tenzidů a SP během výpalu