



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A DÍLCŮ

INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS

VLIV TEPELNÉ EXPOZICE NA PÓROVOU STRUKTURU A MINERALOGII HUTNÉHO DINASU.

THE EFFECT OF THERMAL EXPOSURE OF THE POROSITY AND MINERALOGY OF DENSE SILICA BRICKS.

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Ondřej Janek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. LENKA NEVŘIVOVÁ, Ph.D.

BRNO 2017



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

FAKULTA STAVEBNÍ

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

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student	Bc. Ondřej Janek
Název	Vliv tepelné expozice na pórovou strukturu a mineralogii hutného dinasu.
Vedoucí práce	Ing. Lenka Nevřivová, Ph.D.
Datum zadání	31. 3. 2016
Datum odevzdání	13. 1. 2017

V Brně dne 31. 3. 2016

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

prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Děkan Fakulty stavební VUT

PODKLADY A LITERATURA

- [1] STAROŇ, J. TOMŠŮ, F. Žiaruvzdorné materiály: výroba, vlastnosti, použití, Alfa, 1992, 400 s. ISBN 80-05010230
- [2] TOMŠŮ, F. ČERMÁK, A. Šamot a dinas. SVTL Bratislava 1964
- [3] NEVŘIVOVÁ, L. Studium mikrostruktury žárovzdorných materiálů. Disertační práce. VUT v Brně. 2005.
- [5] NEVŘIVOVÁ, L.; LANG, K.; KOTOUČEK, M.; DVOŘÁK, S.; VAŠICA, L. Ohřivače vysokopečního větru (OV) – dinas v OV a jeho vývojový trend. In Hutní keramika 2013. Ostrava: VŠB Ostrava, 2013. s. 35-41. ISBN: 978-80-87294-43- 7.
- [7] KARTIK, R.; GANGULI, S.; ADAK, S. Effect of various additives on polymorphic transformation in silica bricks. In Unitec 2009. s. 674-677. ISBN: 978-1-61782-175-2
- [8] KOTOUČEK, M.; LANG, K.; NEVŘIVOVÁ, L. Czech silica bricks – history, present time and future. In Refra Hitherm 2014. s. 73-83
- [9] ROUTSCHKA, G.; WUTHNOW, H. Pocket manual Refractory Materials, 2008. ISBN: 978-3-8027-3158-7
- [10] NEVŘIVOVÁ, L.; KOTOUČEK, M.; LANG, K.; KOVÁŘ, P. Posouzení vlastností dinasových vyzdívek topné stěny velkoprostorové koksárenské baterie po 20 letech provozu.. Slovensko. 2014. p. 92 - 97. ISBN 978-80-553-1673-4.
- [11] NEVŘIVOVÁ, L.; KOTOUČEK, M.; VAŠICA, L. DINAS – TRADIČNÍ ŽÁROVZDORNÝ MATERIÁL PRO KOKSÁRENSKÉ BATERIE. Paliva. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze JE JF . 2012. 2012(4). p. 106 - 109. ISSN 1804-2058.
- Platné normy, internetové zdroje, odborné časopisy (Silika, Keramický zpravodaj, Sklář a keramik,....)

ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ

Hutný dinas patří k nejběžnějším materiálům používaným pro zdění a klenby ve sklářských pecích. Je používán jako stavební materiál pro stavbu koksárenských baterií a pro konstrukce ohřivačů větru. Předností je velká únosnost v žáru, naopak jeho nedostatky spočívají v malé odolnosti proti objemovým změnám při teplotách pod 600°C. Životnost dinasu v konstrukci, kde je vystavován teplotnímu zatížení, je časově omezena. Dinas postupně stárne, koroduje a mění svoji mikrostrukturu.

Cílem diplomové práce v její teoretické části je sumarizovat doposud publikované výsledky výzkumu v oblasti koroze hutných dinasových materiálů. V praktické části práce následně ověřit vliv tepelné expozice (1430 °C) na vzorky hutného sklářského dinasu kvality DSS. Připravené vzorky hutného dinasu budou podrobeny několikanásobným výpalům v tunelové peci a následně bude provedena analýza vlivu tepelného zatížení jak na pórovou strukturu materiálu, tak na jeho mineralogické složení a jeho vnitřní strukturu.

Rozsah práce 60-70 stran.

STRUKTURA DIPLOMOVÉ PRÁCE

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část VŠKP zpracovaná podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (povinná součást VŠKP).

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

ABSTRAKT

Dinas je žáruvzdorné stavivo, které obsahuje nejméně 93 % oxidu křemičitého v polymorfních formách a to převážně γ -tridymitu, β -cristobalitu a nepřeměněného β -křemene. Ve sklářství se používá pro zdění kleneb sklářských pecí a v koksárenství pro zdění koksárenských baterií. Výhodou je vysoká únosnost v žáru, vysoká odolnost proti kyselým taveninám. Nevýhodou je nízká odolnost proti změnám teploty pod 600 °C. Diplomová práce se zabývá vlivem opakovaného výpalu dinasového kamene na jeho pórovitou strukturu a mineralogické složení.

KLÍČOVÁ SLOVA

Dinas, oxid křemičitý, křemen, cristobalit, tridymit

ABSTRACT

Silica bricks is a refractory building material which contains at least 93 % of silicon dioxide in polymorphic forms, mostly γ -tridymite, β -cristobalite and unreacted β -quartz. In glass industry is used for building crowns of glass tanks and in coke industry is used for building coke oven batteries. The advantage is the high refractoriness under load, high resistance to acidic melts. The disadvantage is the low resistance to changes in temperature below 600 °C. The thesis deals with the influence of repeated firing on the silica bricks and to its porous structure and mineralogical composition.

KEYWORDS

Silica bricks, silicon dioxide, quartz, cristobalite, tridymite

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE VŠKP

Bc. Ondřej Janek *Vliv tepelné expozice na pórovou strukturu a mineralogii hutného dinasu..* Brno, 2017. 69 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Lenka Nevřivová, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

V Brně dne 13. 1. 2017

Bc. Ondřej Janek
autor práce

PODĚKOVÁNÍ

Zde bych rád poděkoval své vedoucí diplomové práce Ing. Lence Nevřivové, Ph.D. za odborné vedení, za pomoc a rady při zpracování této práce.

Obsah

1	ÚVOD	10
2	CÍL PRÁCE.....	11
3	Oxid křemičitý a jeho modifikace.....	12
3.1	Křemen.....	13
3.2	Tridymit	13
3.3	Cristobalit.....	16
3.4	Průběh polymorfních přeměn SiO ₂	17
3.5	Objemové změny při polymorfních přeměnách SiO ₂	20
4	Rozdělení dinasových výrobků podle jeho použití	21
4.1	Sklářský dinas	22
4.2	Koksárenský dinas	23
4.3	Tepelně izolační dinas	24
4.4	Dinasové malty	24
5	Suroviny pro výrobu dinasu	25
5.1	Křemence	25
5.2	Křemenný písek	26
5.3	Dinasové zlomky	26
5.4	Vápno	27
5.5	Přísady	27
6	Vliv dlouhodobého provozu na vlastnosti dinasu	28
6.1	Sklářský dinas	28
6.2	Koksárenský dinas	32
7	PRAKTICKÁ ČÁST.....	35
7.1	Prováděné zkoušky	35

7.1.1	Objemová hmotnost, zdánlivá pórovitost, zdánlivá hustota a nasákavost	35
7.1.2	Vysokotlaká rtuťová porozimetrie.....	36
7.1.3	Rentgenová difrakční analýza (RTG).....	38
7.2	Suroviny.....	40
7.2.1	Křemence.....	41
7.2.2	Křemičité písky	41
7.2.3	Mikromleté křemičité písky.....	43
7.2.4	Mikrosilika:	45
7.2.5	Ostatní suroviny.....	47
7.3	Příprava zkušebních vzorků.....	47
8	Výsledky a vyhodnocení	49
8.1	Makroskopický popis vzorků.....	49
8.2	Mikroskopický popis vzorků	49
8.3	Mineralogické složení.....	52
8.4	Objemová hmotnost, zdánlivá pórovitost, a nasákavost.....	53
8.5	Stanovení distribuce pórů	56
9	ZÁVĚR.....	62
10	Seznam použité literatury	64
11	Seznam obrázků.....	67
12	Seznam tabulek.....	69

1 ÚVOD

Dinas je žáruvzdorný výrobek, který obsahuje nejméně 93 % oxidu křemičitého. Vyrábí se z křemenců s přidavkem pojiva a mineralizátorů. Dříve se vyráběl pouze z tmelového křemence, ale bohužel došlo k vyčerpání ložisek, a proto se začaly využívat krystalické křemence. Podle horninotvorného procesu rozlišujeme v podstatě dva základní typy křemenců, a to jemně krystalický typ a hrubě krystalický typ. Vypalování probíhá za teplot, při kterých dochází k polymorfním přeměnám oxidu křemičitého (β -křemen) na požadované modifikace β -cristobalitu a γ -tridymitu. Při těchto přeměnách se zvětšuje objem a snižuje se objemová hmotnost. Tyto přeměny v dinasovém stavivu po výrobě nekončí, ale pokračují i při použití výrobku v provozu, kde dochází vlivem různorodých provozních podmínek k dalším změnám ve struktuře dinasu.

Hlavní použití dinasových staviv je zejména ve třech různých oblastech. Největší objem dinasových staviv je použit při výstavbě koksárenských baterií. Na jednu takovou koksárenskou baterii se spotřebuje několik desítek tun dinasového staviva. Používá se pro výstavbu dna, stěn, stropu pece a také pro horní vrstvy regenerátorů. Dinas má totiž ideální termomechanické vlastnosti a vysokou chemickou odolnost v rozsahu teplot, ve kterých probíhá karbonizace uhlí. Dále se používá ke zdění kleneb ve sklářských pecích, protože má oproti jiným používaným materiálům nižší cenu. Sklářský dinas se vyznačuje vysokou únosností v žáru a s tím související vysokou čistotou materiálu, odolností vůči alkalickým parám a nízkou pórovitostí. Další využití je v metalurgickém průmyslu v ohřivačích vzduchu ve vysokých pecích.

2 CÍL PRÁCE

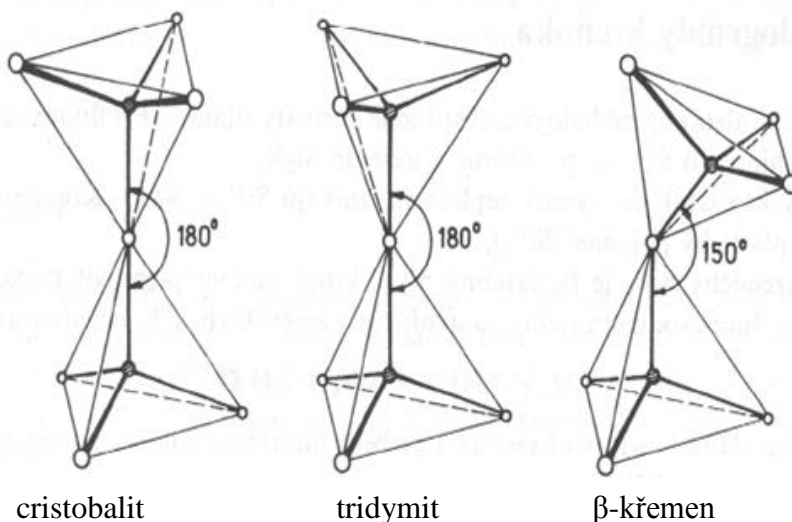
V teoretické části budou popsány principy modifikačních přeměn oxidu křemičitého a teploty, při kterých se tak děje a objemové změny. Dále bude shrnuto dosavadní poznání v oblasti koroze dinasových kamenů převážně v koksárenských bateriích a také sklářských pecích.

V praktické části budou prováděny zkoušky na dinasových kamenech kvality DSS. K zjištění mineralogického složení budou zhotoveny rentgenogramy a pro studium mikrostruktury bude provedena vysokotlaká rtuťová porozimetrie. Bude také proveden makroskopický a mikroskopický popis vzorků.

3 Oxid křemičitý a jeho modifikace

Základní složkou diázu je oxid křemičitý (SiO_2). Vzhledem k tomu, že diás obsahuje nejméně 93 % SiO_2 , je potřeba znát podrobně jeho modifikační přeměny. Může existovat v několika krystalických formách a jedné amorfní modifikaci. Nejrozšířenější formou SiO_2 v přírodě je β -křemen. Obsažen je v křemenných píscích, křemencích, různých druzích křišťálů, vyřelých horninách, pískovcích a také jako příměs v jílech a kaolinech. Je to druhý nejrozšířenější minerál na Zemi. Ze všech polymorfních modifikací SiO_2 je za normálních podmínek stabilní pouze křemen a všechny ostatní formy se na něj za dostatečně dlouhý čas přemění. Tyto modifikace jsou stabilní při různých a někdy velmi specifických podmínkách, většinou při vysokých teplotách a tlacích, ale některé z nich se mohou tvořit i při nízkém tlaku a teplotě v oblasti, kde je křemen stabilní. [1] [2]

Křemík neochotně tvoří dvojné vazby a mezi atomy křemíku a kyslíku je značný rozdíl v elektronegativitě. Silná polarizace vazby a tedy přesun elektronů k atomům kyslíku vyvolává na atomu křemíku elektronový deficit. Ten křemík vyrovnává přijetím ne vazebných elektronových dvojic od silně nukleofilních kyslíkových atomů sousedních molekul. Dochází ke spojování jednotlivých molekul SiO_2 kyslíkovými atomy do velkých trojrozměrných sítí tetraedrů. V centru tetraedru je atom křemíku a rohy tvoří atomy kyslíku. [3]

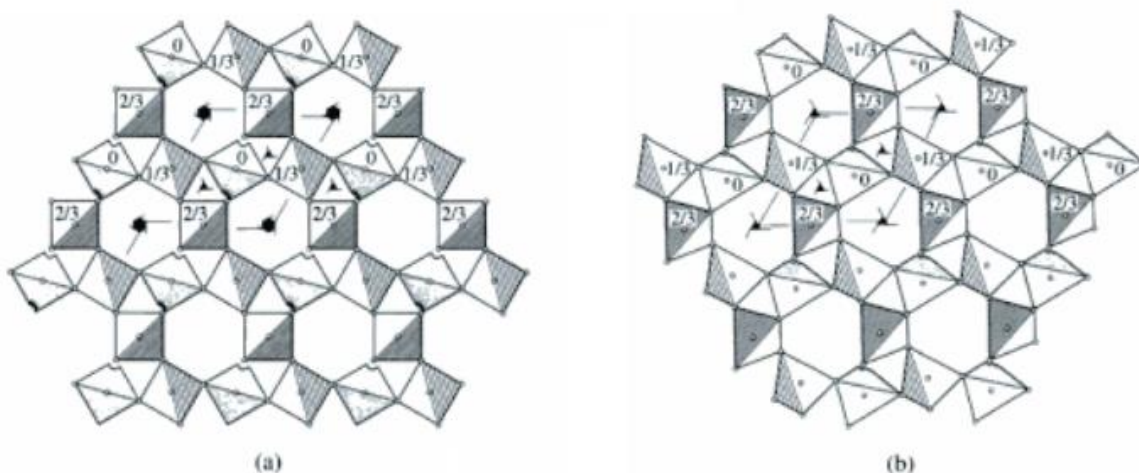


Obrázek 1: Spojení jednotlivých tetraedrů [3]

3.1 Křemen

β-křemen je stálý při obvyklých teplotách a přeměňuje se při teplotě 573 °C na α-křemen. Je obsažen ve výše zmíněných horninách. Jeho struktura byla poprvé určena v roce 1925 Braggem a Gibbsem. V jedné elementární buňce krystalické struktury obsahuje tři molekuly SiO₂. Atomy křemíku mají v ideálním krystalu souřadnice $(\frac{1}{2}, 0, 0)$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{2}{3})$ a $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{3})$. Nemá osovou ani středovou souměrnost a proto má levotočivou i pravotočivou formu.

α-křemen je vysokoteplotní modifikace křemene a byl popsán až v roce 1935. Také obsahuje tři molekuly SiO₂ v jedné elementární buňce, ale atomy křemíku mají souřadnice $(x, 0, 0)$, $(0, x, \frac{2}{3})$ a $(x, x, \frac{1}{3})$, kde x je přibližně 0,47. Vzhledem k tomu, že souřadnice osy z jsou stejné, dochází k pootočení tetraedrů přibližně o 7°. [4]

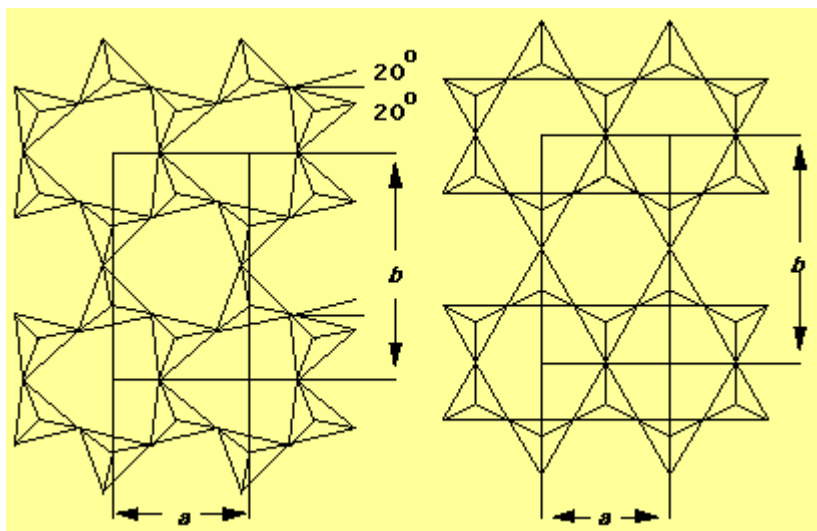


Obrázek 2: Projekce β-křemene (a) a α-křemene (b) [4]

3.2 Tridymit

Základní strukturou všech tridymitů je rovinná síť tetraedrů SiO₄, které spolu sdílejí atomy kyslíku a tvoří šestiúhelníky. Trojúhelníkové základny všech tetraedrů leží v jedné rovině a vrcholy sousedících tetraedrů leží vždy v opačném směru. Jednotlivé paralelní sítě tetraedrů jsou propojeny vrcholovými atomy kyslíku, leží nad sebou a jsou k sobě zrcadlově souměrné. V ideální struktuře je vrstvení rovin typu ABABAB. Avšak skutečná struktura tridymitu při nízkých teplotách je složitá, protože

dochází k narušení ideální vysokoteplotní šestiúhelníkové sítě tetraedrů. Šestiúhelníky se protahují a mají nepravidelný tvar až skoro oválný a proto dochází k tvorbě mnoha druhů polymorfních modifikací. [4]

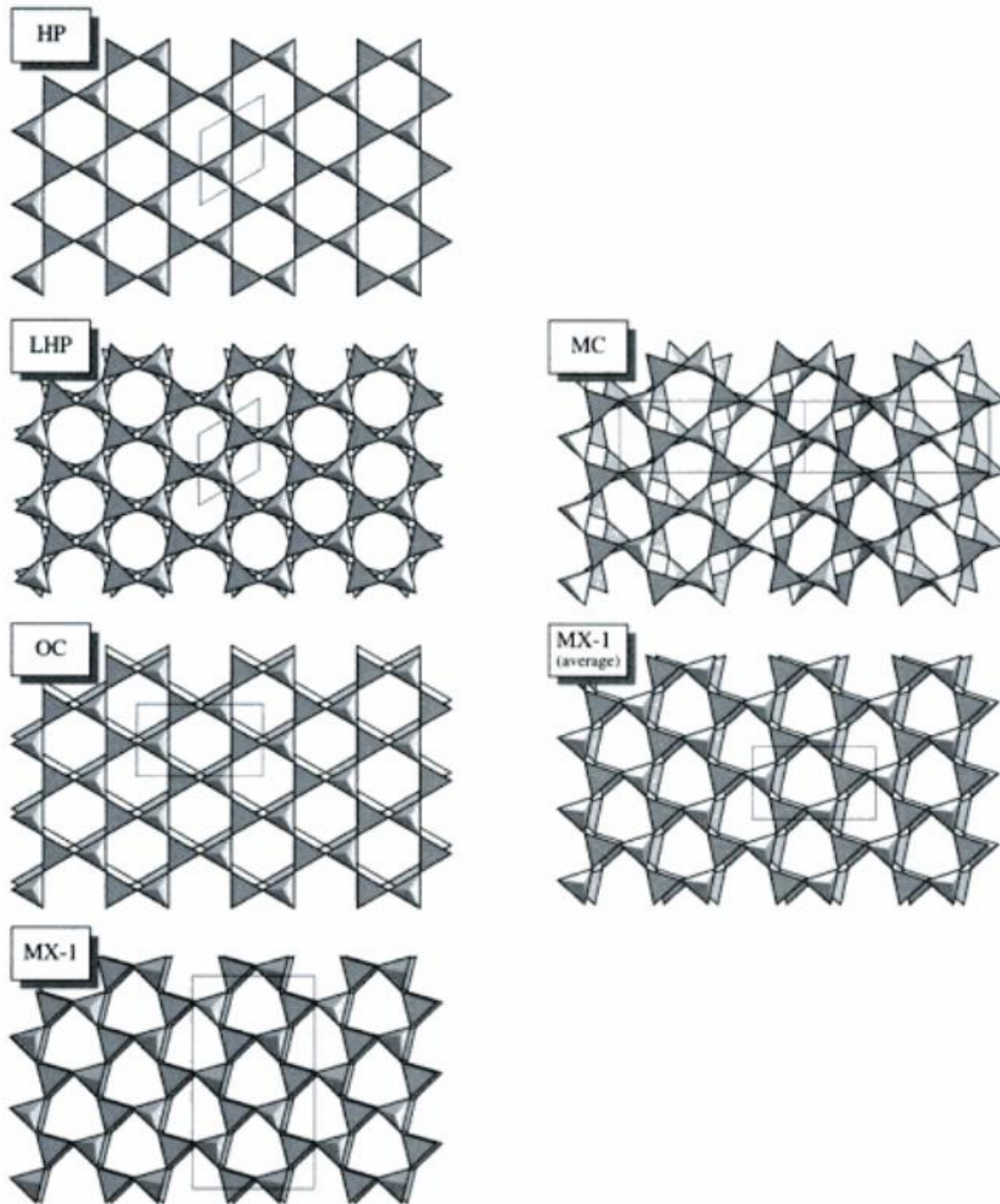


Obrázek 3: Pootočení jednotlivých tetraedrů a ideální struktura tridymitu [5]

Pro popis různých typů tridymitů byl zaveden systém, který se označuje krystalografické soustavy a elementární buňky podle anglických slov (jednoklonná - **M**, kosočtvercová - **O**, šesterečná - **H**, pseudo-kosočtvercová - **PO**, prostá – **P**, centrovaná – **C**). Tridymit dělíme na následující typy:

- **Tridymit HP** je vysokoteplotní tridymit a má šesterečnou strukturu (H) při teplotě nad 420 °C, kosočtvercovou (OC) v rozmezí 160 °C až 420 °C, kosočtvercovou (OP) v rozmezí 100 °C až 160 °C a jednoklonnou (MC) při teplotě nižší než 100 °C. Úhel Si-O-Si je 149,2° a O-Si-O je 109,5°.
- **Tridymit OC** je zkroucený, vysokoteplotní tridymit s kosočtvercovou strukturou. Tetraedr má téměř pravidelný tvar a průměrný úhel O-Si-O je 109,45°, ale pootočený o 8°.
- **Tridymit OS** je kosočtverecný nízkoteplotní tridymit.

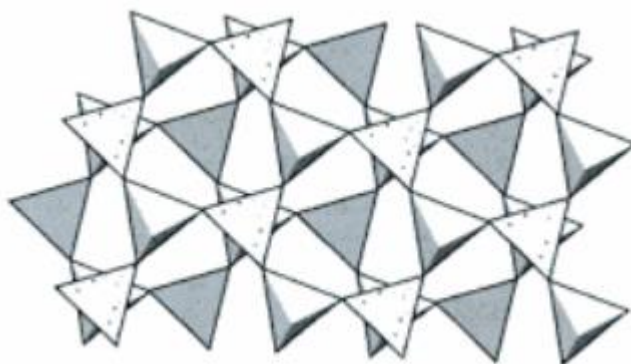
- **Tridymit MC** je jednoklonný nízkoteplotní tridymit. Úhel Si-O-Si leží mezi 142° a 159°.
- **Tridymit MX-1** byl připraven z tridymitu MC s přidavkem tavidla Na_2WO_4 při teplotě 1200 °C a teplotní výdrži 12 dní. [4]



Obrázek 4: Krystalická struktura jednotlivých typů tridymitu [4]

3.3 Cristobalit

β -cristobalit - Stejně jako u tridymitu i zde je základní strukturou rovinná síť tetraedrů SiO_4 , které spolu sdílejí atomy kyslíku a tvoří šestiúhelníky. V tomto případě jsou tetraedry, které jsou spojené přes vrcholový kyslík, otočené o 60° . Jednotlivé sítě tetraedrů, které se vrství na sebe, tedy nejsou zrcadlově souměrné. Vrstvení rovin je typu ABCABC. [4]



Obrázek 5: Vrstvení sítí tetraedrů u β -cristobalitu [3]

α -cristobalit má čtverečnou nebo pseudo-kubickou krystalografickou strukturu. Úhel Si-O-Si je $146,8^\circ$ a O-Si-O je v rozmezí od $108,2^\circ$ do $111,5^\circ$. Šestiúhelníky tvořené tetraedry jsou mnohem více protáhlé než u β -cristobalitu. [4]



Obrázek 6: Vrstvení sítí tetraedrů u α -cristobalitu [3]

3.4 Průběh polymorfních přeměn SiO₂

α-křemen se v přírodě nevyskytuje, protože je stálý jen v rozsahu teplot 573 až 870 °C. Při 870 °C se α-křemen pomalu a pouze za přítomnosti silných mineralizátorů a také při dostatečném rozemletí přeměňuje v α-tridymit. Za přítomnosti mineralizátorů obvykle používaných v průmyslu, a je-li jemně rozemlet, se α-křemen přeměňuje v α-tridymit prostřednictvím mezifáze metacristobalitu při 1200 až 1470 °C. Tato přeměna probíhá velmi intenzivně při teplotách nad 1300 °C. Jestliže nejsou ve směsi obsažena taviva, přechází α-křemen při zahřívání kolem 1300 °C až 1450 °C prostřednictvím metacristobalitu pozvolna v α-cristobalit, ačkoliv při těchto teplotách je stabilní α-tridymit a jen dalším zahříváním na 1300 °C až 1470 °C se přeměňuje α-cristobalit v α-tridymit.

α-tridymit se také v přírodě nevyskytuje, protože oblast jeho stálosti je 870 až 1470 °C. Při chladnutí se přeměňuje přes přechodnou formu β – tridymitu na γ-tridymit. Za přítomnosti mineralizátorů se při teplotě 1470 °C začíná pomalu přeměňovat v α-cristobalit. Při rychlém zahřátí nad teplotu 1670 ± 10 °C lze α-tridymit přeměnit ve viskózní taveninu. U teplot nižších než 870 °C může α-tridymit existovat v metastabilním stavu, ale při teplotě 163 °C rychle přechází v β – tridymit.

β – tridymit je pouze přechodná modifikace SiO₂. Při teplotě 117 °C se velmi rychle mění v γ-tridymit. Teplotní oblast, ve které může existovat, je velmi malá, a to od 117 do 163 °C. Objemové změny, které probíhají mezi přeměnami α, β a γ jsou poměrně malé.

γ-tridymit je metastabilní fázová modifikace, která dokáže existovat při normální teplotě prakticky libovolně dlouhou dobu. Vzniká při rychlé přeměně β - tridymitu při teplotě 117 °C. Zřídka se také vyskytuje v přírodě, a to hlavně ve vulkanických horninách v podobě bezbarvých nebo slabě zbarvených šestihranných destiček.

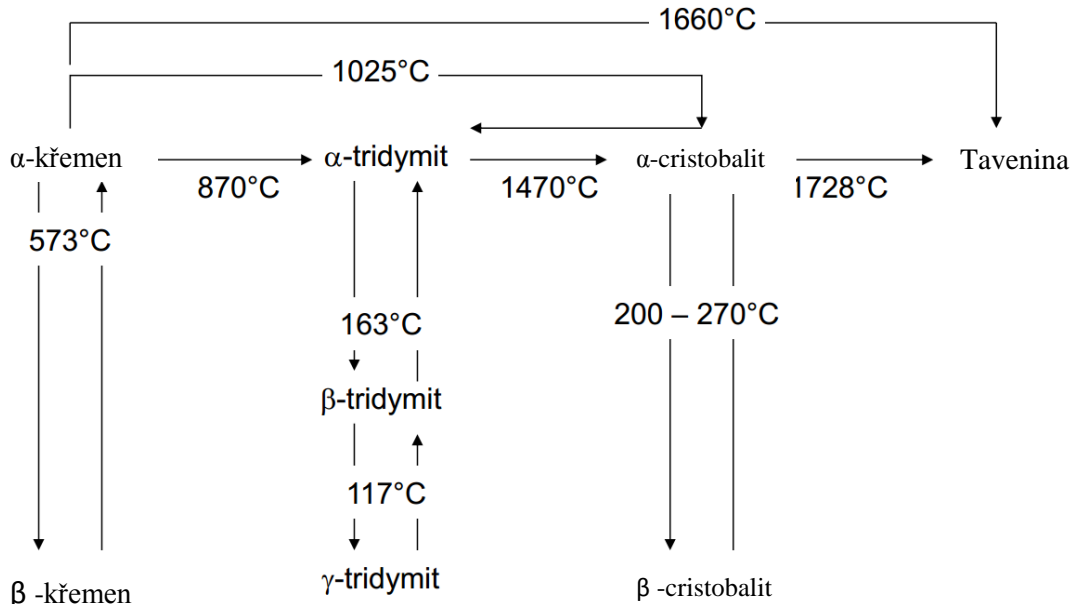
α-cristobalit vzniká velmi pomalu z α-tridymit za přítomnosti mineralizátoru a při teplotě nad 1470 °C. Při teplotě 1713 °C se α-cristobalit, bez změny objemu, přemění na křemenné sklo. Po ochlazení α-cristobalitu v metastabilním stavu, dojde k přeměně na β-cristobalit. Teplota této přeměny se pohybuje mezi 180 až 270 °C a závisí na stupni přeměny a počtu předchozích zahřátí. Izotropní metastabilní

crystalit vzniká pod hranicí stability α -crystalit (1470 °C) a pod hranicí vzniká anizotropní crystalit. Jednotlivé přeměny různých crystalitů při zvyšování teploty se znázorňují následovně:

Izotropní metastabilní crystalit	→	Izotropní metastabilní šupinatý	→	Anizotropní šupinatý	↔	Anizotropní jehlovitý
1000 – 1200 °C		1250 – 1450 °C		1450 °C		1600 °C

β -crystalit je metastabilní, ale může existovat za obvyklých podmínek v nerovnovážném stavu prakticky nekonečně dlouho, proto se také vyskytuje v přírodě, i když vzácně. Při zahřívání na teplotu 170 až 270 °C probíhá rychlá přeměna β -crystalitu na α -crystalit, provázená značným zvětšením objemu.

Křemenné sklo. Různé formy SiO_2 mohou být zahřáty na značně vysokou teplotu a přeměněny na taveninu. U α -crystalitu se teplota pohybuje kolem 1713 ± 10 °C, α -křemene 1600°C, α -tridymitu 1670 ± 10 °C. Roztavený oxid křemičitý může být ochlazen bez krystalizace ve sklovinu. Křemičité sklo má velmi nízký součinitel tepelné vodivosti a také součinitel tepelné roztažnosti. Při zahřátí na teploty 1200 až 1400 °C dochází k odskelňování a křemenné sklo se mění na α -crystalit, ten se dále při ochlazení pod teplotu 170 až 270 °C mění na β -crystalit. Při dlouhodobém zahřívání křemenného skla na teplotu 800 až 850 °C vznikají krystalky tridymitu a ty se poté přeměňují v křemen. Jestliže se sklo zahřeje až na teplotu 1000 °C, přechází pomalu v α -crystalit. Tvorba krystalů α -crystalitu v křemenném skle probíhá pomalu, a proto je možné používat křemenné sklo v laboratořích a ve výrobě. [1] [6] [7]

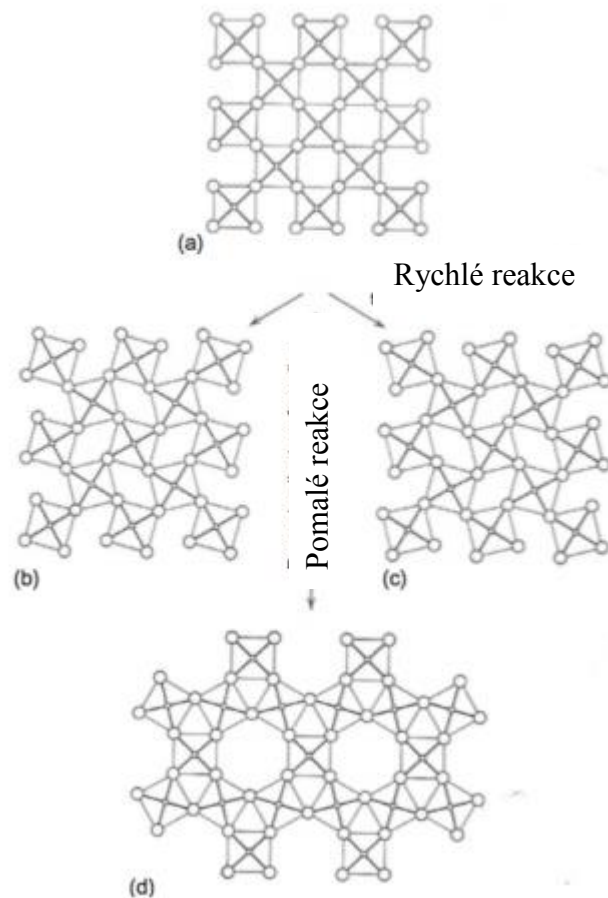


Obrázek 7: Schéma polymorfních přeměn [8]

Modifikační přeměny, které probíhají pomalu a jsou zvrátne jen při zvláštních podmínkách (hydrotermálních), jsou znázorněny vodorovnými šipkami. Svislé šipky označují přeměny probíhající rychle při zahřívání a ochlazování.

Uvedené teplotní hranice přeměn jsou správné jen při velmi dlouhodobém zahřívání, při jemném namletí výchozích surovin a za přítomnosti silných taviv.

Přeměny modifikací α v modifikace β probíhají poměrně rychle. Naproti tomu přeměny mezi α -křemenem, α -tridymitem a α -cristobalitem probíhají obtížně a někdy jen za přítomnosti mineralizátorů. Čím podobnější je struktura krystalických mřížek dvou modifikací, tím rychleji probíhá jejich přeměna. [7]



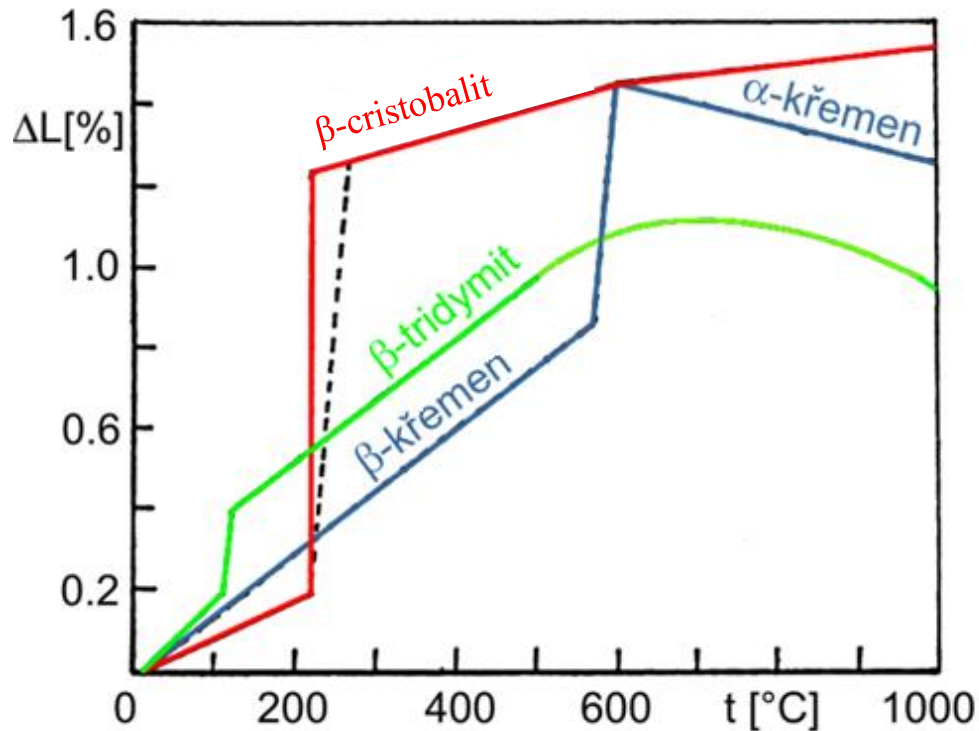
Obrázek 8: Znázornění rychlých a pomalých reakcí [9]

3.5 Objemové změny při polymorfních přeměnách SiO₂

Největším problémem polymorfních přeměn SiO₂ pro keramickou technologii jsou změny hustoty a objemu, které dosahují značných hodnot. Objemové změny určují do značné míry chování dinasu při pálení a v provozu. Proto se s nimi musí počítat, neboť nedostatečná objemová stálost je jedna z hlavních příčin malé odolnosti proti změnám teplot. Čím rychleji probíhají modifikační přeměny, tím menší je tato odolnost. Změna objemu má velký význam pro zajištění požadované přesnosti rozměrů výrobků, odolnosti proti změnám teplot, těsnosti vyzdívky, jejich rozměrové stálosti atd.

Rychlost a stupeň pomalu probíhajících přeměn závisí na teplotě a trvání výpalu, na velikosti zrn, mikrostruktuře a na přítomnosti taviv. Vysoké teploty průběh

přeměny urychlují. Odrůdy jemně vláknitého křemene např. chalcedonu se přeměňují rychleji než hrubý kusový křemen. [7]



Obrázek 9: Objemové změny při polymorfních přeměnách [8]

4 Rozdělení dinasových výrobků podle jeho použití

Dinasové výrobky dělíme podle objemové hmotnosti na hutný dinas a izolační dinas. Využití hutného dinasu je v celé řadě aplikací, ale nejvýznamnější je sklářský a hutnický průmysl. Izolační dinas se používá zejména na tepelnou izolaci dinasových konstrukcí a dinasové malty na spojování dinasového zdiva. Využití dinasu pro výrobu oceli již není tak velké jako v minulosti, protože dinas je nahrazován jinými žáruvzdornými materiály.

Dinas rozdělujeme podle užití následovně:

Výroba oceli - elektrické obloukové pece a S-M pece

Koksárenství - koksárenské baterie

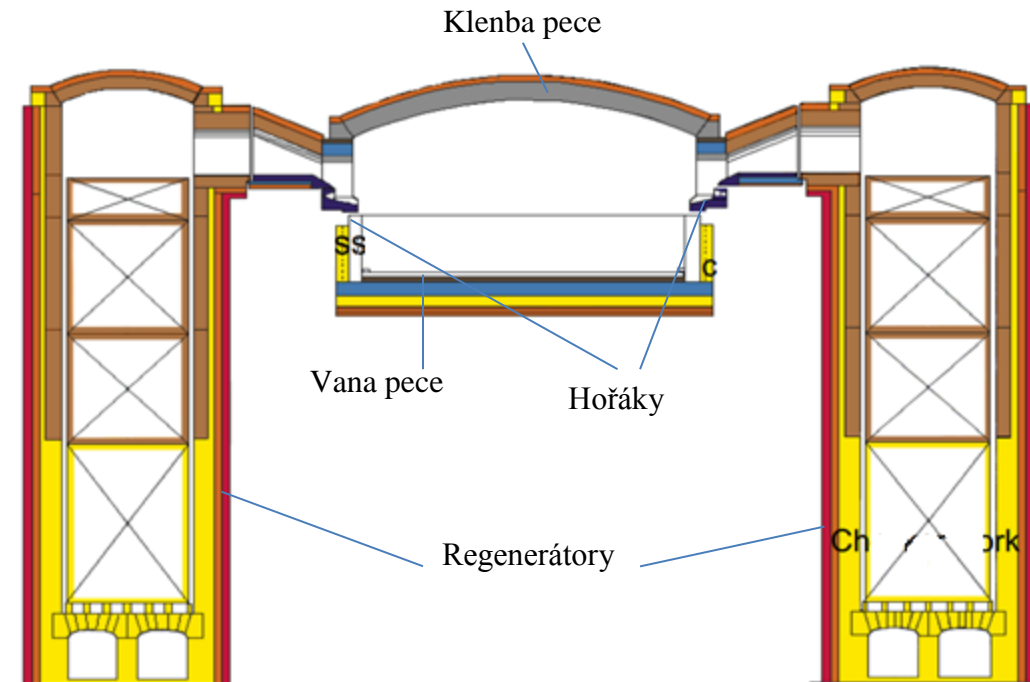
Sklářství – klenby sklářských pecí a ohříváče vzduchu [6]

4.1 Sklářský dinas

Sklářský dinas se využívá ve dvou druzích sklářských pecí, a to pece vanové a pánvové.

Vanové pece jsou pece kontinuální, kde se taví sklářský kmen a vzniká sklovina, která vanou odtéká. Sklářský kmen se ohřívá hořáky, které jsou umístěny ve stěnách. Vzduch a plyn se přehřívají odděleně v regeneračních komorách. Ve vanových pecích se dinas používá zejména na konstrukci klenby a někdy i na mříže regeneračních komor. Z celkového počtu žárovzdorných materiálů je dinasu použito 22 – 32 %. V regeneračních komorách je teplota cca 1350 °C a teplota klenby je 1500 až 1600 °C. Rychlost opotřebování dinasu v klenbě je ovlivněno zejména dosaženou teplotou, výkonem pece a množstvím létavého prachu a par usazujícího se na klenbě. Dále také konstrukcí pece, tahovými poměry v peci, usměrněním proudu spalin a kvalitou použitého materiálu. Nejškodlivějšími složkami úletů jsou oxidy alkalických kovů (Na_2O a K_2O). Trvanlivost dinasových kleneb se pohybuje od 13 do 17 měsíců. Spotřeba dinasu pro klenby a hořáky je 0,5 až 2 kg na tunu skla. [6] [10]

Pánvové pece jsou pece, které pracují periodicky. Používají se pro ruční výrobu nebo pro výrobu speciálních skel. V pánvové peci se dinas používá na vyzdívku klenby. Natavování a koroze zde probíhá pomaleji než u pece vanové, protože zde nedochází tolik k uvolňování úletů. Z celkového množství žárovzdorného materiálu připadá na dinas 7 až 9 %. [10]



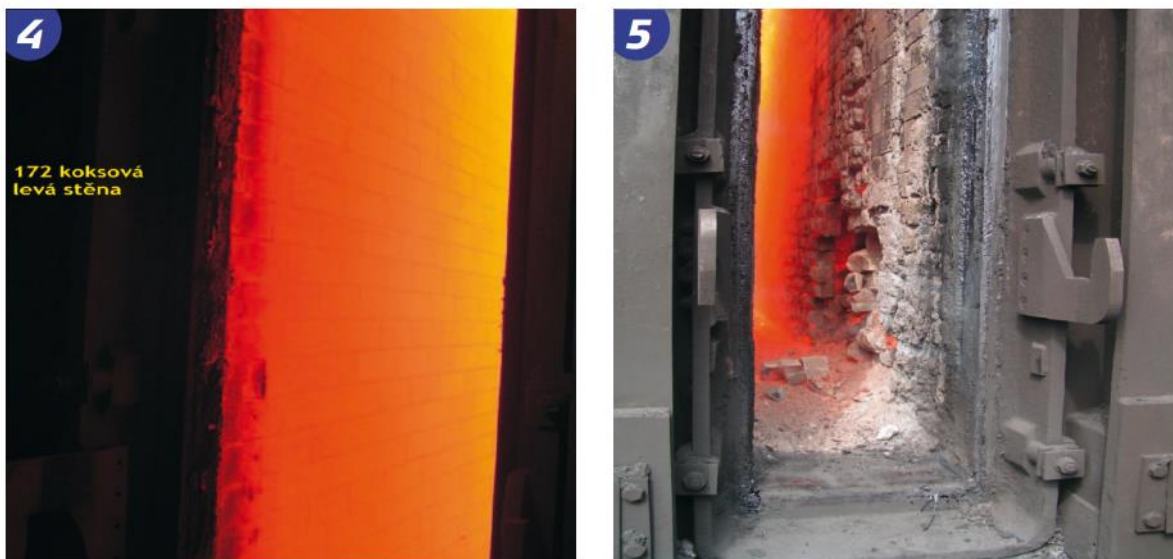
Obrázek 10: Schéma sklářské vanové pece [11]

4.2 Koksárenský dinas

Koksárenské baterie jsou největší pecní agregáty. Na jednu koksárenskou baterii se spotřebuje několik desítek tisíc tun dinasů. Výstavba je tedy velmi nákladná záležitost, a proto je třeba zohledňovat životnost vyzdívky, cenu materiálu, náklady na opravy a ztráty při odstavení zařízení. Životnost vyzdívky je požadovaná nejméně na 20 let při zachování stanovené těsnosti zdiva. [10] [12]

Dinasové zdivo je ve spalovacích komorách vystaveno teplotám až 1400 °C a v koksovacích komorách okolo 1250 °C. Koksovací komora je prostor ohraničený dvěma vyhřívacími komorami, podlahou, klenbou a dveřmi na strojní a koksovací straně baterie. Při vytlačování koksu z komory může teplota klesnout až na 800 °C. Nejvíce je teplotně namáhána vyzdívka dveří při vsázce a vytlačování koksu. Dinasová vyzdívka je kromě toho také namáhána otěrem při plnění a vytlačování komory. Dinasový materiál je pro svoji dobrou tepelnou vodivost a odolnost proti deformacím při vysokých teplotách vhodný pro vyhřívací stěny. Jeho rozměrové změny v oblasti kolísání teplot jsou minimální. Koksárenský dinas musí být dokonale

přeměněný na tridymit, aby měl minimální dodatečný nárůst objemu. Dále je potřeba, aby byl dinas hutný a měl tedy i nízkou pórovitost (pod 15 %). To zabezpečuje dostatečnou plynotěsnost vyhřívací komory. Dinas tvoří asi 60% vyzdívky koksárenské baterie. [12]



Obrázek 11: Vlevo nová vyzdívka, vpravo zkorodovaná vyzdívka. [13]

4.3 Tepelně izolační dinas

Jedná se o lehčené stavivo určené pro teploty do 1600 ° C. Díky své vysoké pórovitosti (45 až 70 %) dosahuje dobrých tepelně izolačních vlastností. Takto vysoké pórovitosti se dosahuje přísadou vyhořívajícího lehčiva. Většinou se používá koks nebo antracit v množství až 35 % směsi. Hodnota tepelné vodivosti je přibližně pětikrát nižší než u běžného dinasu. [10]

4.4 Dinasové malty

Dinasové malty se používají na vzájemné spojení jednotlivých dinasových tvarovek a k vyplnění spár. Malty se připravují z dinasových zlomků a křemenců. Rozdělávají se vodou a při sušení by neměli praskat a vypadávat ze spár. Obsah SiO_2 má být nižší než v dinasové tvarovce. Za zvýšených teplot se má malta dobře spékat s vyzdívkou a nesmí docházet k vytavování ze spár. V průběhu provozu zabezpečuje monolitčnost vyzdívky. [10]

5 Suroviny pro výrobu dinasu

Pro výrobu dinasu musíme používat osvědčené suroviny s vysokým obsahem SiO_2 , které mají co nejnižší podíl doprovodných oxidů. Hlavní surovinou jsou křemence, které je potřeba zpracovávat v suchých frakcích, aby nedocházelo ke kontaminaci. Také je potřeba zajistit optimální granulometrii surovinové směsi, tak aby se dosáhlo maximálního zhutnění za surova.

Pro sušení výrobků je nutné zajistit optimální podmínky, aby nedocházelo ke vzniku trhlin a jiných vad. Výpal se provádí podle ověřené pálící křivky s dodržáním minimálních rozdílů teplot v průřezu vsádky. Velmi důležité je také sledování všech kvalitativních parametrů od zadání přes výrobu až po používání dinasového výrobku. [6]

5.1 Křemence

Křemence jsou metamorfované horniny s různě velkými krystaly oxidu křemičitého. Při výrobě dinasu jsou důležité tyto vlastnosti křemenců: druh, lom, mikrostruktura, chemické složení, žáruvzdornost, pórovitost, mechanická pevnost a chování při výpalu (změna měrné hmotnosti a pórovitosti). Křemence obsahují nejméně 96 %, SiO_2 , méně než 1,5 % Al_2O_3 a do 1,7% Fe_2O_3 . Dalšími doprovodnými oxidy jsou TiO_2 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O a FeO . Křemence rozdělujeme podle pórovitosti na velmi hutné (do 1,2 %), hutné (1,2 – 4 %), pórovité (4 – 10 %) a velmi pórovité (nad 10 %). [6] [7]

Dalším důležitým ukazatelem vhodnosti křemenců pro výrobu dinasu je rychlost přeměny modifikací. Stupeň přeměny SiO_2 na tridymit a cristobalit se posuzuje podle měrné hmotnosti, která je průměrnou hodnotou měrných hmotností všech zúčastněných modifikací oxidu křemičitého. Na rychlost přeměny má vliv zejména velikost zrn křemene, obsah tmelu, obsah příměsí a mineralizátorů. Podle obsahu tmele a zrnitosti rozdělujeme křemence na křemence tmelové nebo krystalické. [6] [10]

Tmelové křemence tvoří shluk křemenných zrn navzájem spojených křemičitým tmelem. Obsah tmelu je od 10 do 85 %. Tmel vyplňuje pouze póry mezi jednotlivými zrny nebo tvoří základní hmotu, ve které jsou uložena jednotlivá

křemenná zrna. Velikost částic tmelu se pohybuje od 0,3 - 2 μ m a velikost křemenných zrn od 0,04 – 0,6 mm. Přeměna těchto křemenců probíhá postupně od nejmenších částic po největší. Výhoda této postupné přeměny je nízký dodatečný objemový nárůst a malá náchylnost k praskání při výpale. V současné době jsou již vhodné tmelové křemence vytěženy a proto se používají křemence krystalické. V ČR již bohužel není vhodná lokalita pro těžbu jemně krystalických křemenců, a proto se musí dovážet ze zahraničí. [10]

Krystalické křemence – charakteristickým znakem je vzájemný kontakt jednotlivých zrn křemene a jejich přibližně stejná velikost. Podle velikosti křemenných zrn rozdělujeme křemence na jemně krystalické (asi 0,04 mm) a hrubě krystalické (0,15 – 0,25 mm). V důsledku stejné velikosti částic v krystalických křemencích je jejich přeměna náhlá a je doprovázená podstatně vyšším objemovým nárůstem než u křemenců tmelových. Krystalické křemence se proto používají převážně ve směsi s tmelovými křemenci, které tlumí vysoký nárůst objemu. Toto opatření se nemusí provádět u jemně krystalických křemenců, protože jemnozrná struktura nezpůsobuje nadměrně vysoký nárůst objemu během výpalu. [10]

5.2 Křemenný písek

Nedostatek vhodných křemenců vytváří snahy používat pro výrobu dinasů i křemičité písky. Křemičité písky se zpracovávají s tmelovými křemenci. Ve směsi smí být maximálně 30% křemenného písku. Vzhledem k tomu, že písky vykazují při výpalu větší nárůst objemu, používají se zejména jemné frakce písků pod 0,5 mm s minimem Al₂O₃. [6] [10]

5.3 Dinasové zlomky

Při výrobě dinasů se zužitkovává i odpad při výrobě a to dinasové zlomky. Používají se pro zajištění minimálního nárůstu objemu výrobku a zvyšuje tedy odolnost výrobku vůči prasklinám při výpalu. Po přidání zlomků se vždy sníží mechanická pevnost, zvýší se pórovitost a sníží se žáruvzdornost. Proto se zlomky přidávají hlavně do koksárenského dinasů, velkorozměrových tvarovek a tvarovek nepravidelných rozměrů. [6] [10]

5.4 Vápno

Vápno nebo vápenný hydrát se přidává do směsi za účelem stmelení zrn křemence při lisování a k tvorbě mikrostruktury výrobku po vylisování. Po vysušení má výrobek vyšší mechanickou pevnost a proto zvyšuje bezpečnost při manipulaci s nevypáleným výrobkem. Při výpalu také působí jako mineralizátor a pomáhá k přeměně jedné modifikace na druhou. Dávkuje se maximálně do 3 % CaO hmotnosti výrobku. [6] [10]

5.5 Přísady

Přidávají se pro zlepšení zpracovatelnosti surovinové směsi, zvýšení pevnosti po vylisování a působí také jako mineralizátory.

Jako plastifikátory se používají sulfitové louhy nebo polykarboxylátethery. Sulfitový luh je odpad při výrobě sulfitové celulózy. Dodává se nejčastěji v podobě zahuštěného roztoku černohnědé barvy. Částečně zvyšuje pevnost výlisku a při výpalu vyhoří.

Mineralizátory používané při výrobě dinasu jsou látky, které usměrňují a urychlují přeměnu křemene na tridymit. Již samotné CaO působí jako mineralizátor, ale účinnější a používanější jsou oxidy železa a manganu. Mineralizátor působí tak, že snižuje teplotu tvorby taveniny při výpalu dinasu. Mineralizátory reagují při teplotách 1200 až 1470 °C s nepřeměněným křemenem za vzniku přesycených roztoků, z kterých se vylučuje tridymit. Po vyloučení tridymitu se roztok stává nenasycený a rozpouští se další množství nepřeměněného křemene. Po nasycení roztoku opět dochází k vykrystalizování tridymitu, který se již v tavenině nerozpouští, protože je při teplotě nižší než 1470 °C nejstabilnější fází. Množství vyloučeného tridymitu závisí od velikosti částic oxidu křemičitého, množství a rozložení mineralizátorů a teploty výpalu. Vzhledem k tomu, že mineralizátory snižují teplotu vzniku taveniny a tím i žáruvzdornost výsledného dinasu, tak je potřeba používat jen nezbytně nutné množství mineralizátorů. Většinou se dávkuje 0,5 až 3,5 % mineralizátoru podle druhu vyráběného dinasu. [6] [10]

6 Vliv dlouhodobého provozu na vlastnosti dinasů

V této kapitole budou popsány vlastnosti dinasových výrobků po dlouhodobém použití ve výrobních zařízeních. Jedná se zejména o sklářské pece a koksárenské baterie. Budou zde shrnuty výsledky experimentů, které byly publikovány v odborných člancích.

6.1 Sklářský dinas

Ve sklářských pecích se sklářský dinas používá pro vyzdívky kleneb, hořákových stěn a v ojedinělých případech pro konstrukci regenerátorů. Pro vyzdívku klenby se používá hlavně pro svoji nízkou objemovou hmotnost, nízkou tepelnou vodivost a nízkou cenu. Klenba sklářské pece je vystavována teplotám přesahujícím 1600 °C. Životnost sklářského dinasu při spalování plynu se vzduchem se pohybuje v řádu deseti let. V současné době se místo spalování plynu se vzduchem stále častěji používá jako okysličovadlo obohacený vzduch o kyslík nebo přímo čistý kyslík. V některých případech proto dochází k poklesu životnosti až na polovinu. Přestavba sklářských pecí je velmi nákladná záležitost. Proto jsou snahy o přesnější určení faktorů, které ovlivňují korozi sklářské pece. Následně je možné upravit podmínky v peci tak, aby se snížila rychlost koroze na přijatelnou úroveň. [6] [14]



Obrázek 12: Mechanismus koroze dinasové klenby [11]

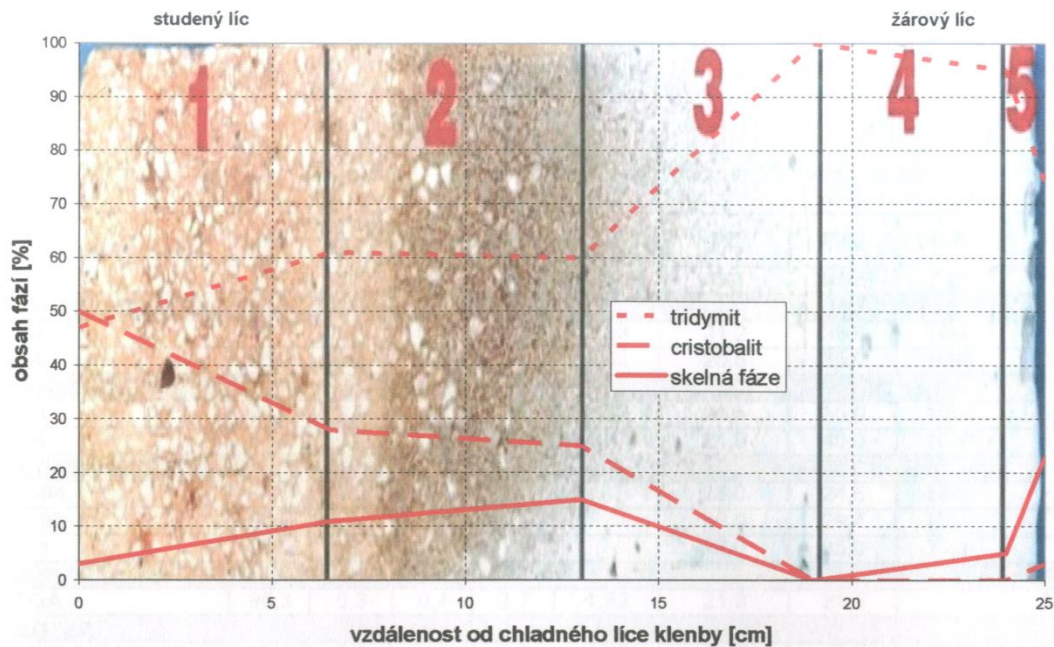
Sklářský kmen obsahuje oxid sodný (Na_2O) a oxid draselný (K_2O). Tyto oxidy poté reagují se vzdušnou vlhkostí, která vzniká při spalování plynu za vzniku hydroxidu sodného (NaOH) a hydroxidu draselného (KOH). Páry hydroxidů reagují s dinasem v klenbě sklářské pece za vzniku křemičitanů alkalických kovů. Ve sklářské peci s kyslíkovým okysličovadlem byla naměřena třikrát až čtyřikrát větší koncentrace par NaOH než při spalování plynu se vzduchem. Na korozi má také vliv teplota a rychlost proudění plynů.[14] [15]



Obrázek 13: Foto použitých dinasových cihel: a) vzorek z klenby sklářské pece, b) vzorek z klenby elektrické vakuové pece [16]

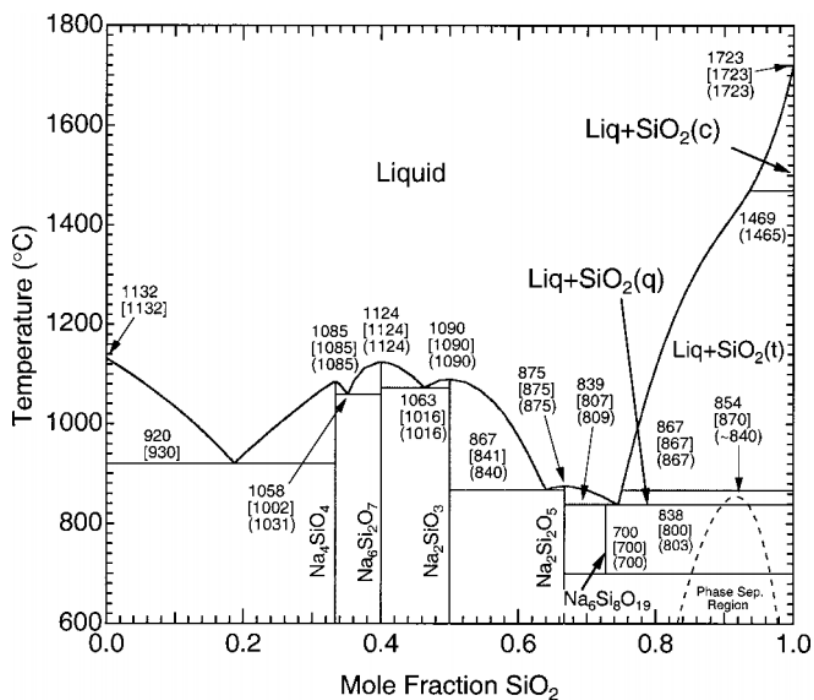
Vzorek ze sklářské pece byl velmi špatné kvality. Obsahoval 15-20% α -křemene v hnědé vrstvě a více než 20% α -křemene v zelenobílé vrstvě. Nedostatečný stupeň přeměny α -křemene na tridymit a cristobalit a také velké množství CaO bylo hlavním důvodem pro rozvoj koroze. [16]

Vzorek z vakuové pece byl oproti prvnímu vzorku dobré kvality. Stupeň přeměny α -křemene na tridymit a cristobalit byl vysoký, proto má vzorek světle hnědou barvu. Obsah α -křemene je nižší než 6%. [16]

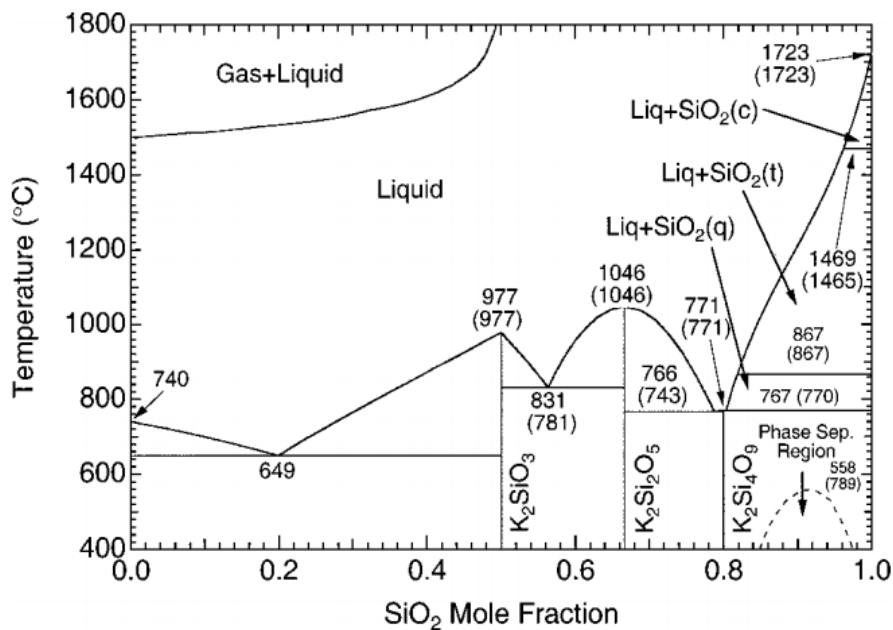


Obrázek 14: Průběh modifikací křemene v klenbě pece od studeného líce k žárovému líci [6]

Dinasová tvarovka je na žárové straně ohřívána až na 1670 °C a postupně směrem ke studenému líci chladne. Fázové složení se mění v celém průřezu tvarovky. Obsah cristobalitu klesá směrem k žárovému líci a obsah tridymitu naopak stoupá. K největší změně dochází mezi částí 2 a 3, kde dochází také ke změně barvy. Skelná fáze směrem k žárovému líci stoupá až do rozhraní 2 a 3, poté klesá a ve 4. a 5. části zase stoupá. Na žárovém líci je obsah skelné fáze až 25%. [6]



Obrázek 15: Fázový diagram pro systém Na₂O-SiO₂ v závislosti na teplotě a molárním poměru [14]



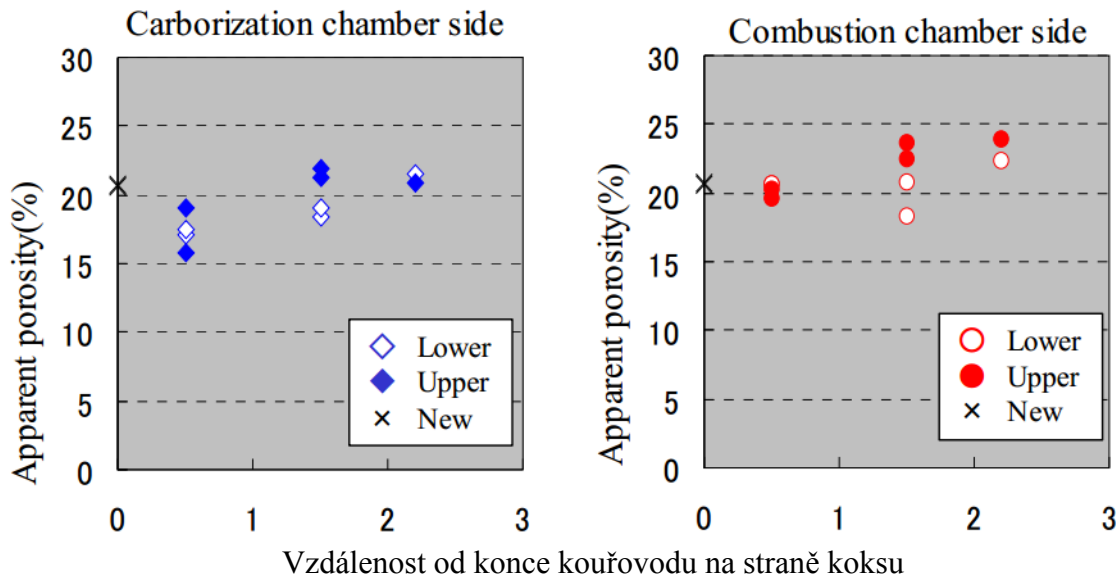
Obrázek 16: Fázový diagram pro systém K₂O-SiO₂ v závislosti na teplotě a molárním poměru [14]

Fázové diagramy byly vypočítány na základě termodynamických dat a optimalizovány podle výsledků experimentálních měření. Alkalické oxidy Na_2O a K_2O tvoří eutektiální taviva, které v žáru reagují s SiO_2 a vytvářejí nízkotavitelné sloučeniny. Skelná fáze poté začíná stékat po klenbě, tvořit krápníky a dokonce i odkapávat.

6.2 Koksárenský dinas

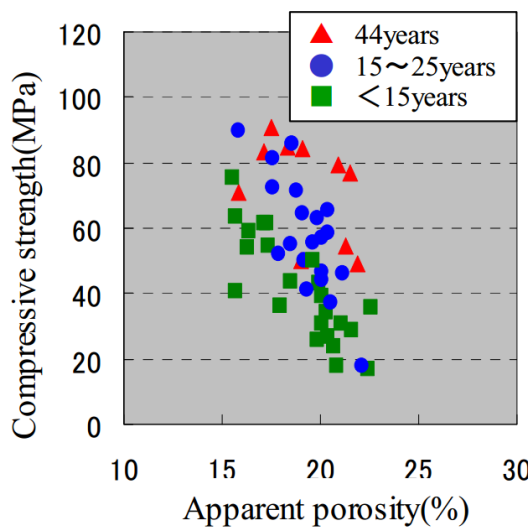
Při výrobě dinasových tvarovek dochází k rozsáhlým chemickým a zejména mineralogickým přeměnám. Tyto změny v dinasových kamenech po jejich výrobě nekončí, ale pokračují i při použití výrobků v provozu. V průběhu provozu dochází vlivem různých provozních podmínek k dalším zásadním změnám ve struktuře dinasu. Jedná se zejména o různě vysoké teploty a pokračující fyzikálně-chemické reakce v kombinaci s chemickými látkami z uhelné vsázky. Dochází ke zřetelnému zonálnímu rozvrstvení původních kamenů provázenému různými objemovými změnami jednotlivých vrstev. Tyto změny v dinasovém kameni jsou pak příčinou vnitřních pnutí a následně dochází k deformaci vyzdívky, která může vyústit až ke zborcení stěn, poruchy kotvení pecí a zkrácení životnosti zdiva. Kvůli těmto praktickým dopadům změn ve struktuře dinasu je potřeba znát co největší objem informací o příčinách, průběhu a rozsahu těchto změn. [17]

V Japonsku proběhl výzkum, který zkoumal vzorky dinasu z koksárenských baterií po 44 letech provozu. Vzorky byly odebrány ze spodní části (0,2 m ode dna komory) a z horní části (5 m ode dna komory) koksárenské baterie.



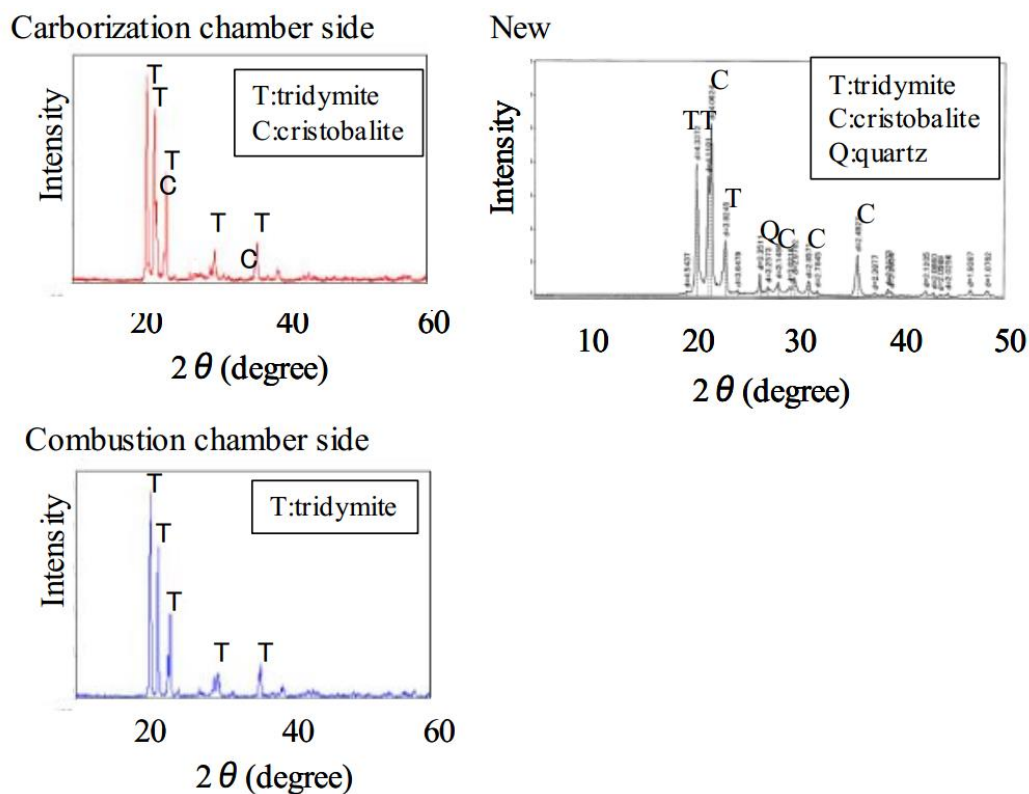
Obrázek 17: Závislost zdánlivé porozity na vzdálenost dinasového kamene od stěny komína [15]

První graf ukazuje, že čím je dinasová tvarovka blíže ke karbonizační komoře tak stoupá zdánlivá porozita. Vzorky z karbonizační části mají lehce nižší zdánlivou porozitu. V druhém grafu je patrná nižší pevnost nových nepoužitých výrobku než použitých. Vzorky odebrané z horních částí koksárenské baterie mají nižší pevnost v tlaku než odebrané ze spodní části. Dinasové tvarovky ze spalovací komory mají vyšší pevnost než tvarovky z karbonizační komory.



Obrázek 18: Závislost pevnosti v tlaku za normální teploty na zdánlivé porozitě [15]

Graf znázorňuje závislost pevnosti v tlaku za normální teploty na zdánlivé porozitě a délky použití koksárenského dinasu. Ačkoliv mají výsledky velký rozptyl, je možné vyvodit následující závěry. Změna zdánlivé porozity v čase je velmi malá. Pevnost v tlaku významně stoupá v čase oproti nové dinasové tvarovce. [15]



Obrázek 19: Difraktogramy použitých dinasových tvarovek a nové tvarovky [15]

Červená křivka difraktogramu je z použitého vzorku po 44 letech ze strany karbonizační komory a modrá je ze spalovací komory. Šedá křivka je z nepoužité, nové tvarovky. Na difraktogramu nepoužitého výrobku je patrné, že obsahuje tridymit, cristobalit a zbytkový nepřeměněný α -křemene. V karbonizační komoře dochází k přeměně α -křemene na tridymit a cristobalit. V této části také dochází k růstu obsahu tridymitu na úkor cristobalitu. V posledním vzorku ze spalovací komory převládá pouze tridymit a obsah fáze cristobalitu je velmi snížena. [15]

7 PRAKTICKÁ ČÁST

V experimentální části bylo vyrobeno 15 vzorků stejné směsi. Vzorky jsou označeny TP 0 až TP 14 podle počtu výpalů, kde vzorek TP 0 je vypálen jen jednou a TP 14 celkem 15krát. Vzorek TP 0 tedy reprezentuje nepoužitý vzorek a kvalita je srovnatelná s hutným sklářským dinasem DSS produkovaným firmou P-D Refractories CZ a.s. Posuzovanými vlastnostmi jsou objemová hmotnost, zdánlivá pórovitost, nasákavost a distribuce pórů v závislosti na počtu opakovaných výpalů. Praktická část tedy zkoumá vliv tepelné expozice na pórovitou strukturu a mineralogické složení hutného dinasu. Příprava a výpal zkušebních těles proběhl ve firmě P-D Refractories CZ a.s. a následné zkoušky proběhly v laboratořích ÚTHD FAST VUT v Brně.

7.1 Prováděné zkoušky

V této kapitole budou popsány všechny zkoušky, které byly na dinasovém kameni uskutečněny.

7.1.1 Objemová hmotnost, zdánlivá pórovitost, zdánlivá hustota a nasákavost

Zkušební těleso bylo v sušárně vysušeno do konstantní hmotnosti při teplotě 110 ± 5 °C. To znamená, že dvě po sobě následující měření po dvouhodinovém sušení se neodlišují více než 0,1 %. Před každým vážením se vzorek vložil do exsikátoru, aby se zchladil na okolní teplotu. Vážení probíhalo na vahách s přesností 0,01 g a takto stanovená hmotnost suchého vzorku se označuje m_1 .

Do vakuové nádoby se vložily vysušené a vychladlé vzorky. Po uzavření a utěsnění nádoby se vysál vzduch. Tento podtlak se udržoval po dobu 15 minut. Poté se postupně přivádí sytící kapalina tak, aby byly vzorky během 3 minut překryty 20 mm kapaliny. Podtlak se udržuje po dobu 30 minut, poté se odpojí vývěva a nádoba se otevře. Vyčká se dalších 30 minut, aby bylo zaručeno, že došlo k naplnění všech otevřených pórů.

Dále se vzorky zváží zavěšené na vytárovaném závěsu, přičemž vzorky musí být zcela ponořeny pod hladinu sytící kapaliny. Tímto způsobem zjistíme hmotnost ponořeného zkušební vzorku (m_2) s přesností na 0,01 g.

Hmotnost kapalinou nasyceného vzorku (m_3) změříme tak, že těleso vyjmeme z kapaliny a opatrně otřeme přebytečnou vodu mokrou houbou nebo utěrkou. Musíme pracovat tak, aby se odstranily zachycené kapky a povrchový kapalinový film, ale aby se neodsála kapalina z pórů. Tělesa se zváží na vzduchu s přesností na 0,01 g co nejdříve, protože by mohlo dojít k odpaření kapaliny a tím k znehodnocení měření. Po dosažení zmíněných hodnot se dají spočítat vlastnosti podle následujících vzorců. [18] [19]

Objemová hmotnost (OH)

$$OH = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot \rho_v \text{ [kg} \cdot \text{m}^{-3}]$$

Zdánlivá pórovitost (PZ)

$$PZ = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \cdot 100 \text{ [%]}$$

Zdánlivá hustota (ZH)

$$ZH = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \cdot \rho_v \text{ [kg} \cdot \text{m}^{-3}]$$

Nasákavost (NV)

$$NV = \frac{m_3 - m_1}{m_1} \cdot 100 \text{ [%]}$$

kde: m_1 - hmotnost vysušeného zkušební tělesa [g]

m_2 – zdánlivá hmotnost tělesa ponořeného do sytící kapaliny [g]

m_3 – hmotnost nasyceného tělesa [g]

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

7.1.2 Vysokotlaká rtuťová porozimetrie

Tato metoda se používá pro stanovení velikosti pórů a jejich distribuci, která má velký význam při zkoumání procesů koroze a odolnosti proti náhlým změnám teploty žáruvzdorných materiálů. Využívá jevu kapilární deprese, což znamená, že rtuť nesmáčí povrch většiny tuhých látek a vniká do pórů pouze účinkem tlaku. Při zvyšování tlaku rtuť zaplňuje stále menší póry.

Mezi poloměrem pórů r (předpokladem je kruhový průřez), úhlem smáčení stěn pórů (θ), povrchovým napětím (δ) a tlakem, pod kterým se póry zaplňují (p) platí vztah: [20]

$$r = \frac{2 \cdot \delta \cdot \cos\theta}{p}$$

Povrchové napětí rtuti je přibližně $0,48 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ a úhel smáčení se mění podle druhu povrchu od 100° do 160° . Většinou se počítá s hodnotami 130° až 140° . [20]

Jednotlivé vysušené vzorky o hmotnosti 1 až 3 gramy se umístí do speciálního skleněného pyknometru s měřicí kapilárou. Hmotnost vzorku se určuje podle pórovitosti materiálu. U méně pórovitých materiálů se musí dát větší vzorek, aby bylo měření přesné. Pyknometr se poté uzavře, vysaje se vzduch a naplní se rtutí do výšky h_0 . Vakuaci se z pórů odstraní vzduch, který by zkresloval měření. Po zvýšení tlaku a zaplnění pórů rtutí se odečte rozdíl hladiny rtuti Δh . Měrný objem pórů se poté vypočítá podle následujícího vzorce.

$$\text{MOP} = \frac{\pi \cdot r^2 \cdot \Delta h}{m} [\text{mm}^{-3} \cdot \text{g}^{-1}]$$

kde: MOP - Měrný objem pórů [$\text{mm}^{-3} \cdot \text{g}^{-1}$]

m – hmotnost navážky [g]

r – poloměr trubice baňky [mm]

Δh – rozdíl hladin v dilatometru před a po měření [mm] [6] [20]



Obrázek 20: Porozimetr

7.1.3 Rentgenová difrakční analýza (RTG)

Tato metoda je založená na difrakci rentgenového záření a používá se k určení mineralogického složení všech látek, které mají krystalický charakter. Vychází ze dvou principů:

- krystalografické uspořádání látek
- interakce rentgenového záření s částicemi tvořící krystalickou mřížku látek

Každý krystal vykazuje soubor rovnoběžných a v různých směrech proložených mřížkových krystalových rovin. Pokud známe hodnoty mezirovinných vzdáleností různých minerálů a známe-li hodnotu mezirovinných vzdáleností zkoumané látky stanovené rentgenovou difrakční analýzou, můžeme podle těchto hodnot určit, jaké minerály tato látka obsahuje. Tímto způsobem získáme údaje o mineralogickém složení analyzované látky a to jak kvalitativní, tak i kvantitativní.

Při RTG analýze se používá charakteristické rentgenové záření o několika spektrálních liniích. Na krystal tedy dopadá monochromatické záření, které se rozptyluje do všech směrů. Jelikož jsou atomy v krystalu pravidelně uspořádány, dochází v některých směrech k interferenci záření. K interferenci dojde pouze mezi dvěma sekundárními paprsky, které jsou rovnoběžné a je splněna Braggova podmínka.

Vzorky je potřeba před měření převést do velmi jemného práškovitého stavu. V praxi většinou se uskutečňuje rozetřením v achátové misce, a to ručně nebo mechanicky. Získaný prášek se poté napěchuje do kruhových kyvet a zarovná se povrch.

Přístroj RTG analýzy se skládá s goniometru, kde je umístěn vzorek a ten se postupně natáčí, aby došlo k změření vzorku pod různými úhly. Výsledky se poté zapisují ve formě rentgenogramu, kde na ose x je úhel 2θ a na ose y jsou bezrozměrové intenzity.

Vyhodnocování rentgenogramů probíhá podle karet minerálů, kdy ke každému minerálu jsou přiřazeny charakteristické hodnoty píků a úhly odrazu. V dnešní době probíhá vyhodnocování rentgenogramů na počítačích v příslušných programech. [6] [21]

Pro rentgenovou difrakční analýzu byl použit přístroj Empyrean od firmy PANalytical, který je umístěn ve výzkumném centru AdMaS.

Použité záření - $\text{CuK}\alpha$ $\lambda_{\text{hkl}}=1,5405980 \text{ \AA}$.

Tabulka 1: Hodnoty mezimřížkových vzdáleností, jejich intenzit a difrakční úhly pro vybrané minerály [21]

β - křemen			β - cristobalit			γ – tridymit		
d_{hkl} [nm]	I/I_0	2θ [°]	d_{hkl} [nm]	I/I_0	2θ [°]	d_{hkl} [nm]	I/I_0	2θ [°]
0,4260	35	20,8	0,4040	100	22,0	0,430	100	20,6
0,3343	100	26,6	0,3138	12	28,5	0,408	80	21,8
0,2458	12	36,6	0,2845	14	31,4	0,381	80	23,3
0,2282	12	39,4	0,2489	18	36,1	0,325	20	27,4
0,2237	6	40,3	0,2468	6	36,4	0,296	40	30,2
0,2128	9	42,5	0,2342	1	38,7	0,247	60	36,4
0,1980	6	45,8	0,2121	4	42,6	0,237	10	38,3

0,1817	17	50,2	0,2024	3	44,7	0,229	20	39,3
0,1801	1	50,6	0,1932	4	47,0	0,207	10	43,7
0,1672	7	54,8	0,1874	4	48,5	0,203	10	44,6
0,1659	3	55,3	0,1756	1	52,0	0,197	10	47,6
0,1608	1	57,2	0,1736	1	52,7	0,187	10	48,6
0,1541	15	60,0	0,1692	3	54,2	0,176	10	51,9
0,1453	3	64,0	0,1642	1	55,9	0,168	10	54,6
0,1410	1	65,8	0,1612	5	57,1	0,161	10	57,2
0,1382	7	67,7	0,1604	2	57,4	0,158	10	58,4
0,1375	11	68,2	0,1574	1	59,3	0,153	10	60,5



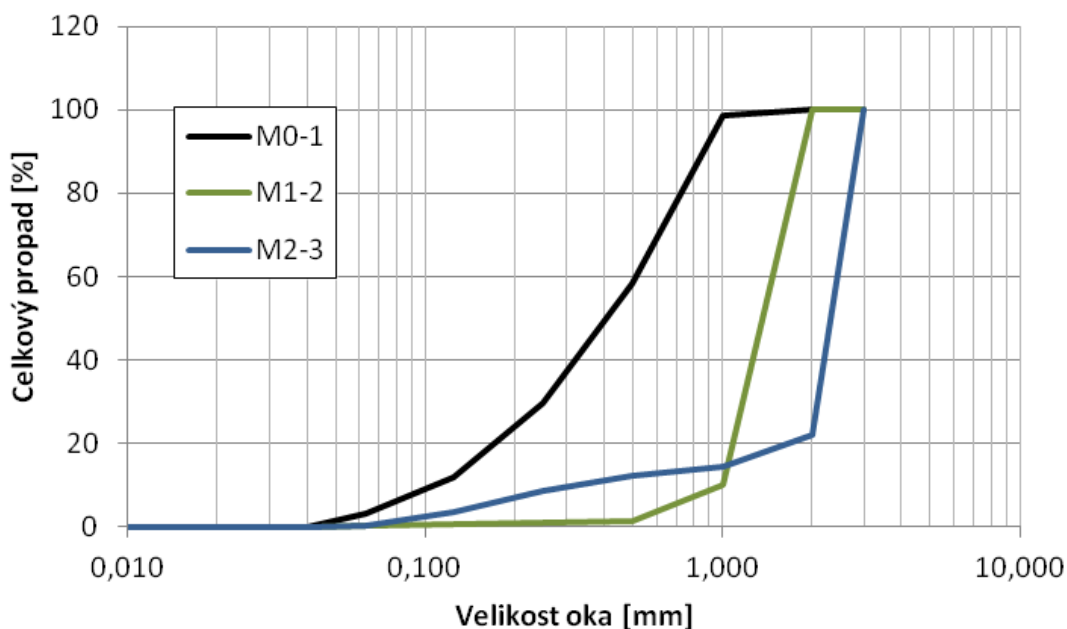
Obrázek 21: Rentgenový difraktometr Empyrean

7.2 Suroviny

Zde budou popsány všechny suroviny, které byly použity při výrobě dinasového kamene. Jedná se o křemence, křemičité písky, křemičité moučky, mikrosilika a ostatní suroviny.

7.2.1 Křemence

Pro výrobu vzorků bylo použito křemenců Mirna ze slovinského závodu P-D Kremen d.o.o. Byly použity tři frakce, a to 0 – 1 mm, 1 – 2 mm, 2 – 3 mm. Křivky zrnitostí jsou znázorněny v grafu.



Obrázek 22: Křivky zrnitosti křemenců Mirna [22]

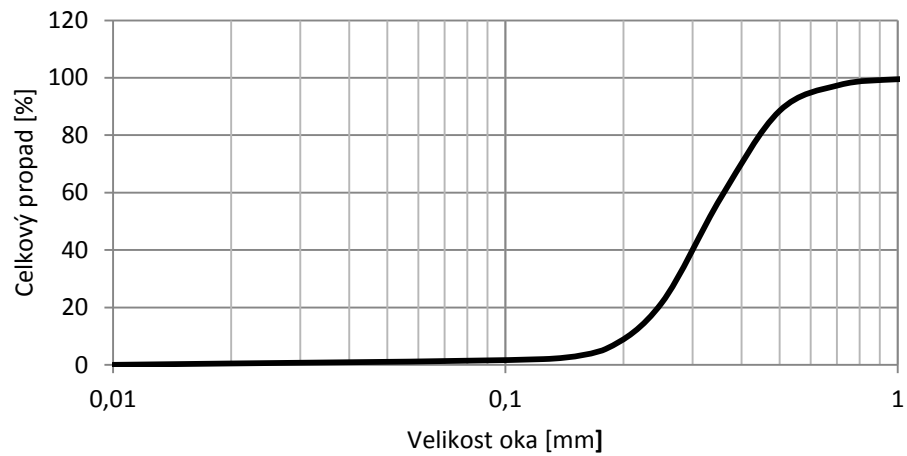
7.2.2 Křemičité písky

Do směsi je potřeba přidávat křemičité písky z důvodu dosažení optimální křivky zrnitosti. Byly použity provodínské slévárenské písky s výbornými chemickými a fyzikálními vlastnostmi. Písek PR 32 je pouze sušený a písek PR 33 je praný a sušený. Další písek s označením SH 33 pochází ze Slovenska z obce Šajdíkove Humence. Všechny zmíněné písky prodává firma Kerkosand spol. s.r.o.. Poslední písek je od firmy Sklopísek Střelec, a.s. a má označení ST 52. [23] [24]

Tabulka 2: Vybrané vlastnosti křemičitých písků [23] [24]

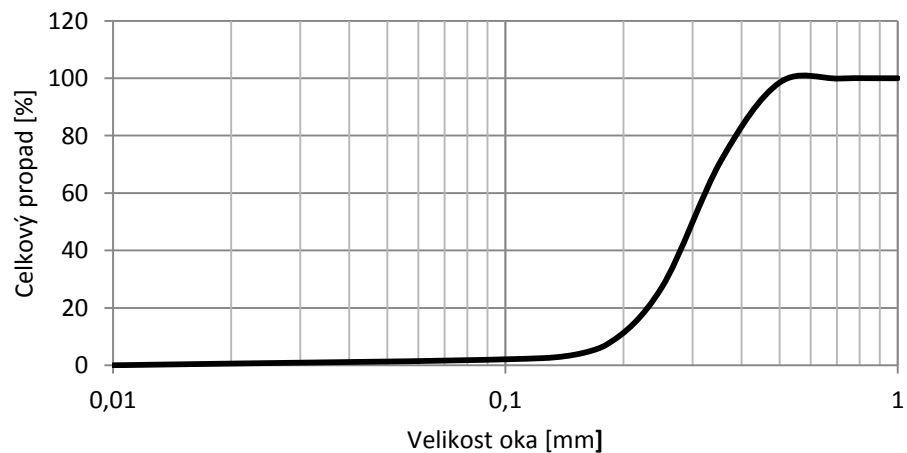
Označení	Obsah [%]			Vyplavitelné látky [%]	Ztráta žháním [%]	Počátek spékavosti [°C]
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃			
PR 32	99,0	0,03	0,3	0,15	0,30	1500
PR 33	99,0	0,03	0,3	0,15	0,30	1500
SH 33	97,4	0,17	1,5	0,20	0,30	1420
ST 52	99,3	0,04	-	0,14	0,11	1300

PR 32



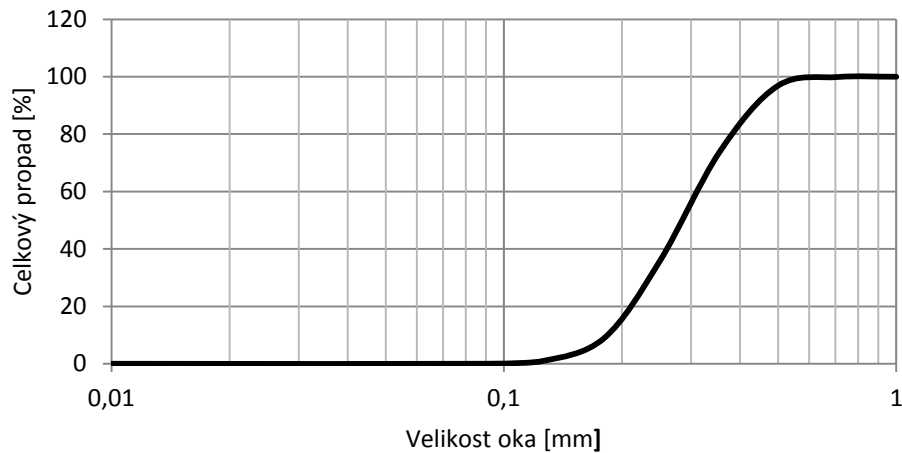
Obrázek 23: Křivka zrnitosti křemičitého písku PR 32 [23]

PR 33



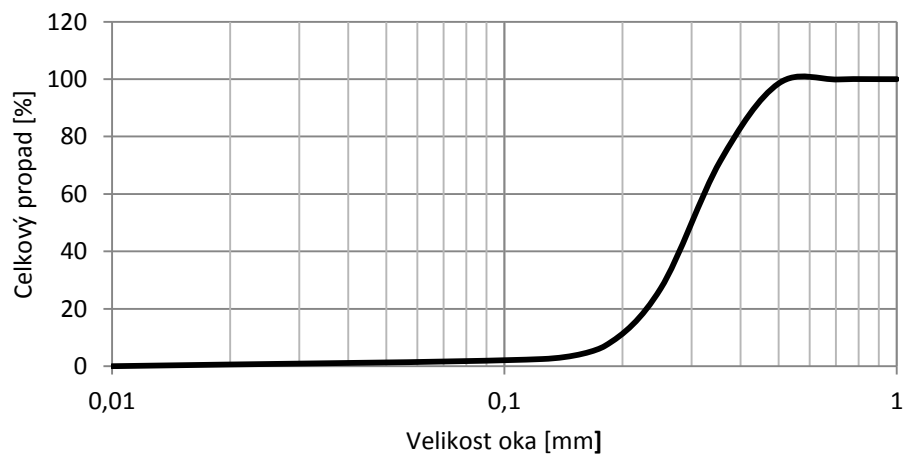
Obrázek 24: Křivka zrnitosti křemičitého písku PR 33 [23]

SH 33



Obrázek 25: Křivka zrnitosti křemičitého písku SH 32 [23]

ST 52



Obrázek 26: Křivka zrnitosti křemičitého písku ST 32 [24]

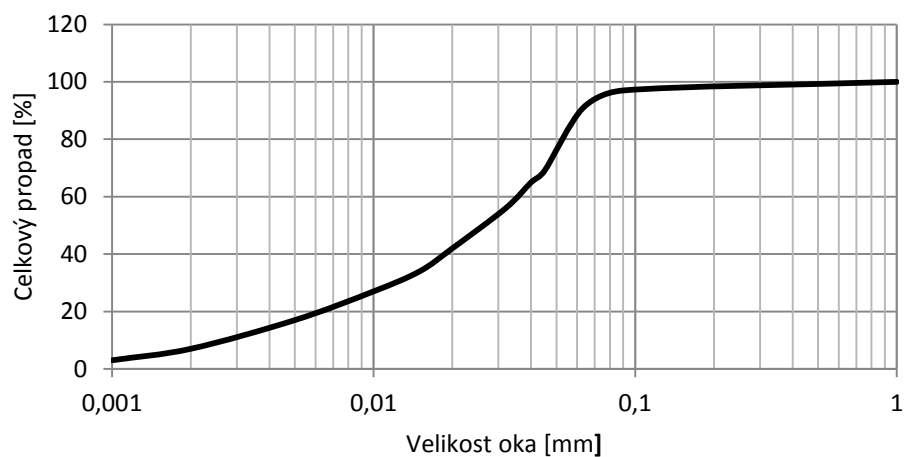
7.2.3 Mikromleté křemičité písky

Vyrábějí se suchým mletím v nezelezném prostředí a třídí se pomocí větrných třídíčů. Vyznačují se velmi vysokým obsahem SiO_2 . Do směsi se křemičité moučky přidávají opět kvůli vylepšení křivky zrnitosti. Byly použity 3 druhy mikromletých písků s označením ST 2, ST 9 a MT 8 od výše zmíněných firem.

Tabulka 3: Chemické složení mikromletých křemičitých písků [23] [24]

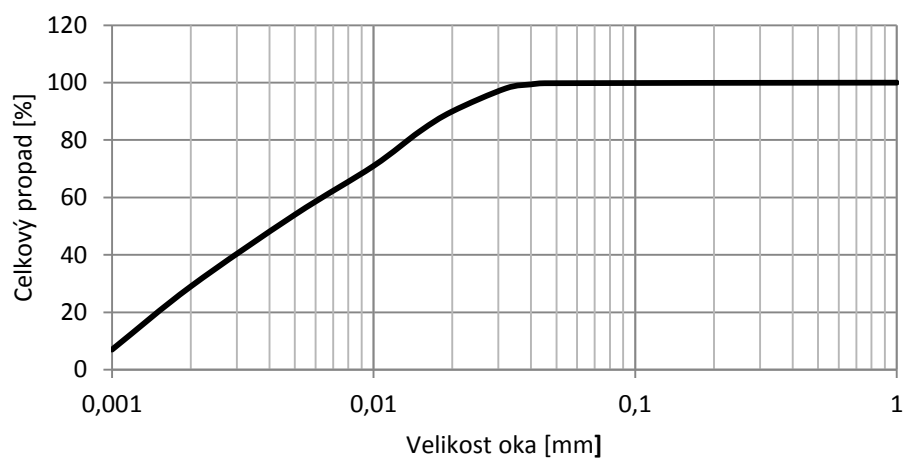
Označení	Obsah [%]				
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO + MgO	Na ₂ O + K ₂ O
ST 2	99,6	0,03	0,2	0,1	0,1
ST 9	99,6	0,03	0,2	0,1	0,1
MT 8	99,3	0,03	0,3	0,1	0,1

ST 2



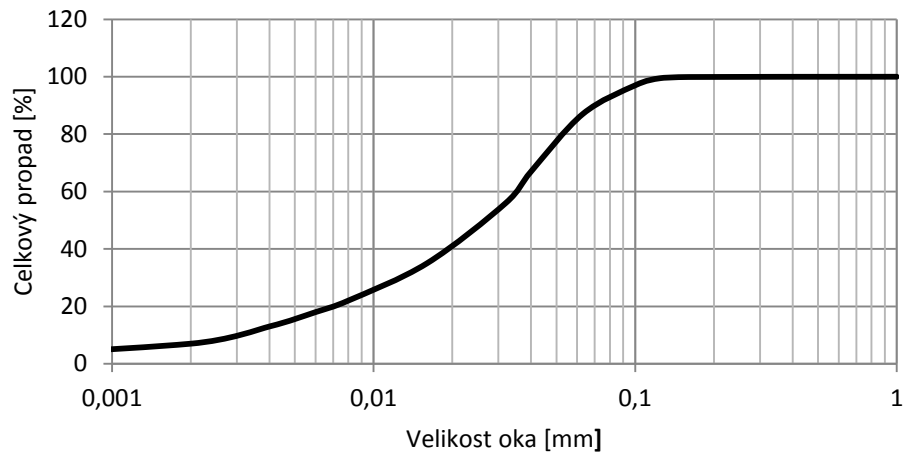
Obrázek 27: Křivka zrnitosti mikromletého křemičitého písku ST 32 [24]

ST 9



Obrázek 28: Křivka zrnitosti mikromletého křemičitého písku ST 9 [24]

MT 8



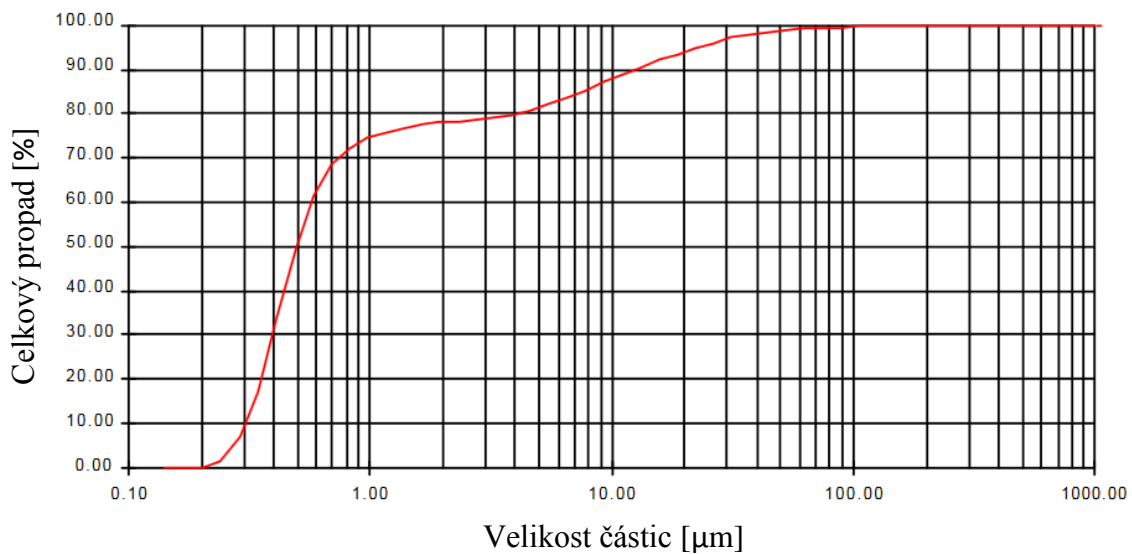
Obrázek 29: Křivka zrnitosti mikromletého křemičitého písku MT 8 [23]

7.2.4 Mikrosilika:

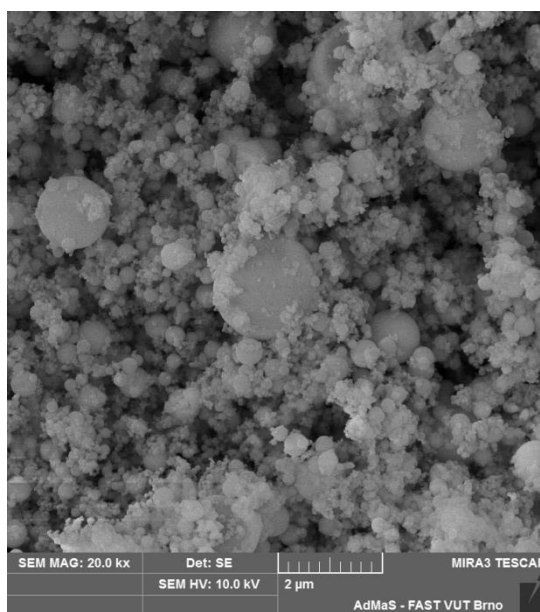
Pro dosažení co nejlepší křivky zrnitosti byla přidána mikrosilika od firmy ELKEM s označením MS 983. Jedná se o amorfni formu SiO_2 . Jednotlivé částice mají průměrnou velikost $0,15 \mu\text{m}$, ale dochází k shlukování částic a tyto shluky mají velikost $0,5 \mu\text{m}$. [25]

Tabulka 4: Chemické složení mikrosiliky [25]

Označení	Obsah [%]							
	SiO_2	C	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
MS 983	98,5	0,2	0,14	0,34	0,14	0,04	0,2	0,04



Obrázek 30: Křivka zrnitosti mikrosiliky MS 983 [25]



Obrázek 31: Foto mikrosiliky MS 983 z elektronového mikroskopu [22]

7.2.5 Ostatní suroviny

Ca(OH)₂:

Vápenný hydrát se používá v práškové formě, plní funkci mineralizátoru a také zvyšuje počáteční pevnost výlisků, aby nedocházelo k poruchám při manipulaci.

Plastifikátor:

Byla použita směs superplastifikátorů od firmy FASF v poměru 1:1 pod označením RH701/ACE442.

Dusičnan vápenatý:

Používá se jako mineralizátor a zajišťuje správné zhutnění směsi.

7.3 Příprava zkušebních vzorků

Příprava zkušebních vzorků se skládala z míchání, lisování, výpalu a nařezání vzorků. Tyto úkony probíhaly v laboratoři firmy P-D Refractories CZ a.s. ve Svitavách. Všechny vzorky byly namíchány podle receptury v tabulce 5.

Tabulka 5: Receptura směsi

Surovina	Křemence M0-3	Křemenné moučky	Písky	Mikrosilika MS 983	Mineralizátor	Plastifikátor
Receptura DSS [%]	61	21	13	5	2	1

Míchání:

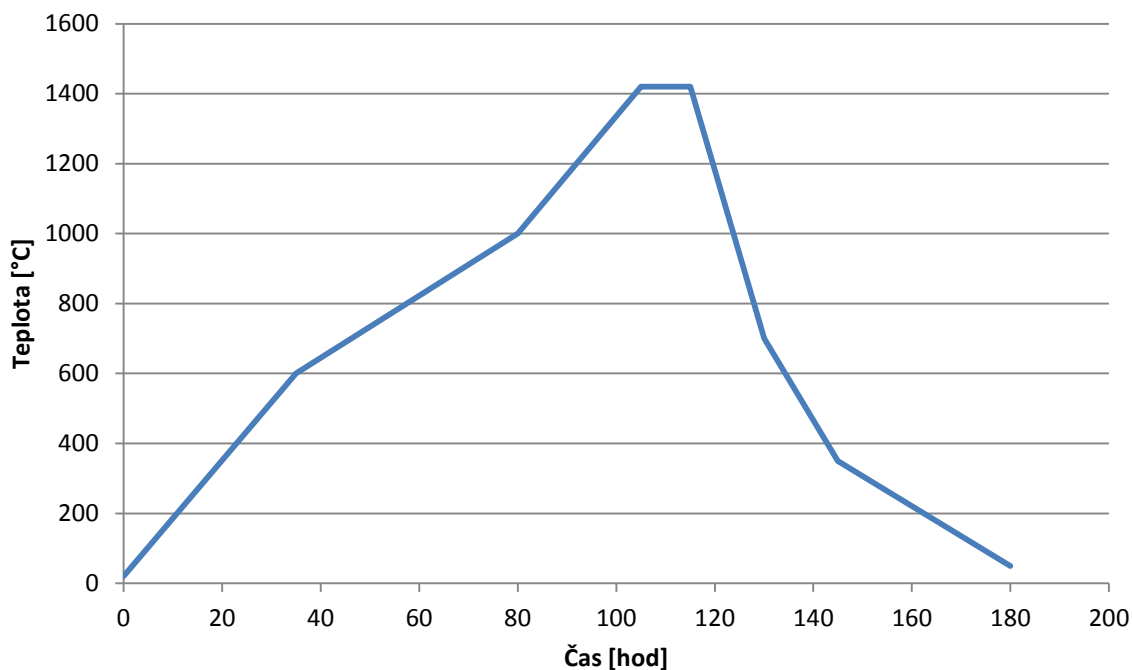
Nejprve byly naváženy a homogenizovány všechny suché suroviny. Poté byly v míchačce po dostatečnou dobu homogenizovány. Nakonec se do směsi přidaly tekuté složky a celá směs se nechala dostatečně zhomogenizovat.

Lisování:

Z dostatečně promíchané směsi se lisovala zkušební tělesa ve tvaru válce. Průměr válce byl 50 mm a výška cca 50 mm. Lisování probíhalo za tlaku 40 MPa, které zhruba odpovídá tlaku při komerční výrobě.

Výpal:

Všechny vzorky byly vypáleny provozním výpalem v tunelové peci ve firmě P-D Refractories CZ a.s. ve Svitavách. Jeden výpal probíhal 180 hodin s maximální dosaženou teplotou 1430 °C. Výdrž na maximální teplotě byla 10 hodin. Teplotní gradient při zahřívání i chlazení byl 5 až 15 °C.



Obrázek 32: Pálící křivka

Nařezání:

Vzorky se poté nařezaly, aby se mohla posoudit vnitřní struktura dinasového kamene.

8 Výsledky a vyhodnocení

Zde budou uvedeny výsledky všech provedených zkoušek a jejich vyhodnocení.

8.1 Makroskopický popis vzorků

Všechny vzorky hutného dinasu měly víceméně stejnou barvu, a to okrovou až hnědou s viditelnými bílými zrny. Makroskopické uspořádání struktury bylo také stejné. Povrch válců byl bez viditelných trhlin a prasklin. Hrany byly ostré a neporušené. Na lomových plochách nedocházelo k drolení zrn.



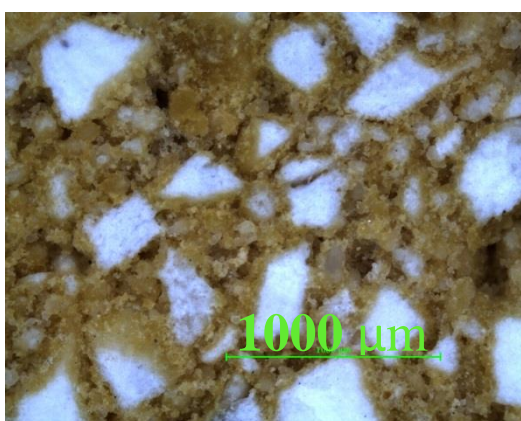
Obrázek 33: Vypálené zkušební vzorky

8.2 Mikroskopický popis vzorků

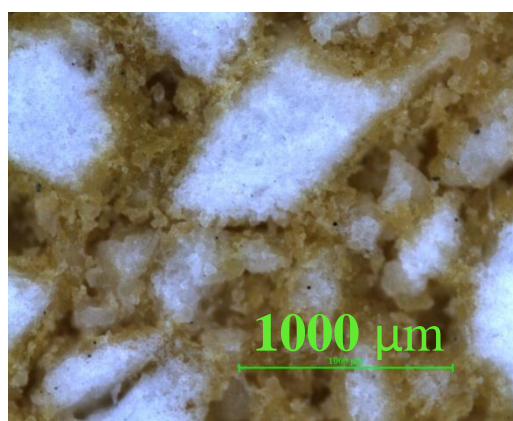
Pomocí optické mikroskopie je možné podrobněji popsat strukturu vzorků, velikost a rozložení pórů a rozhraní jednotlivých zrn. Byly zkoumány vzorky TP0 a TP14 při různém zvětšení. Fotografie z mikroskopu jsou z horní, lícové a lomové strany.



Obrázek 34: Nařezané vzorky pro mikroskopický popis



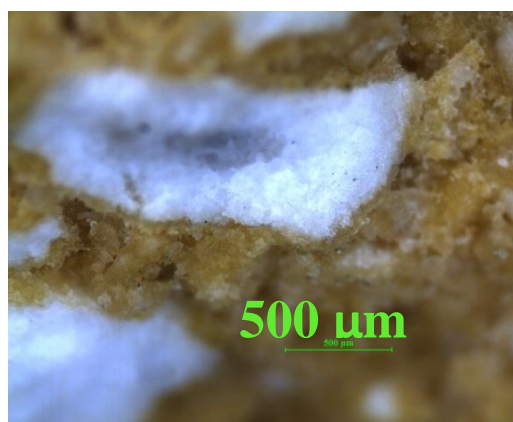
Vzorek TP 0



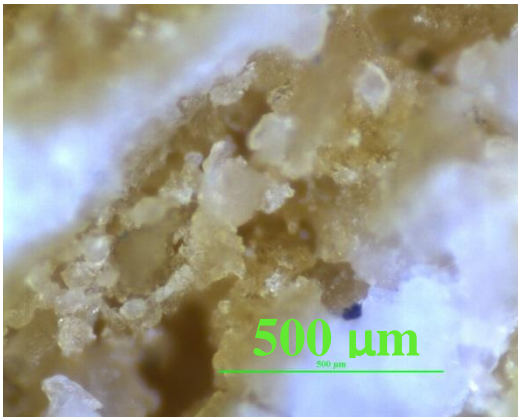
Vzorek TP 0



Lícová strana vzorku TP 0

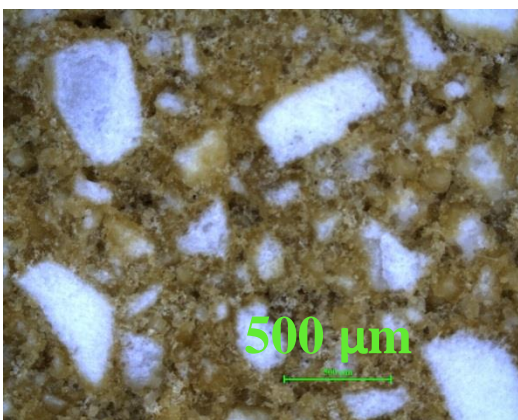


Lomová strana vzorku TP 0

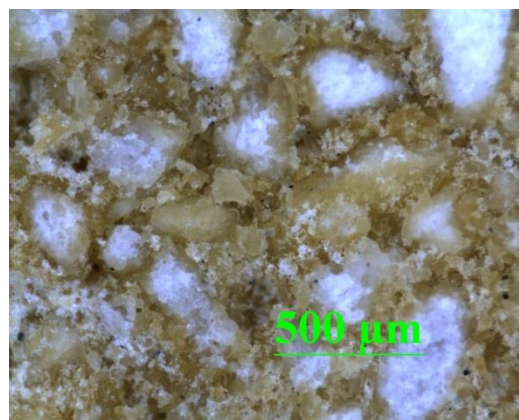


Vzorek TP 0 - detail

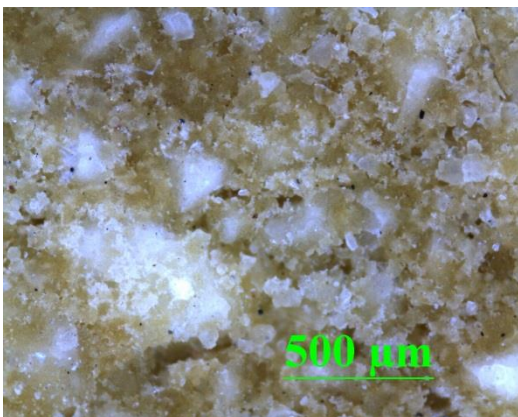
Obrázek 35: Mikroskopické snímky vzorku TP 0



Vzorek TP 14



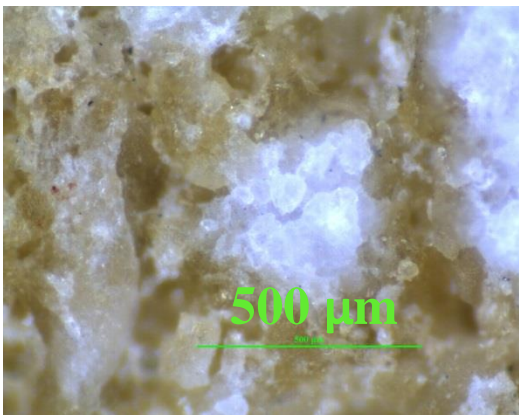
Vzorek TP 14



Lícová strana vzorku TP 14



Lomová strana vzorku TP 14



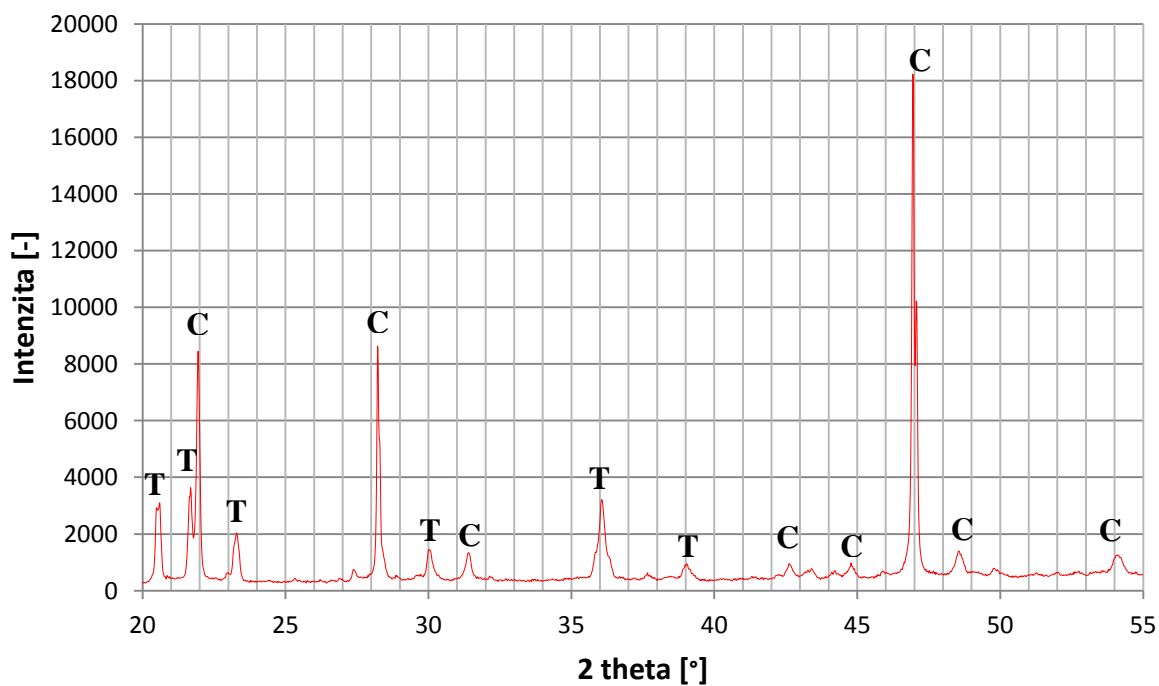
Vzorek TP 14 – detail

Obrázek 36 : Mikroskopické snímky vzorku TP 14

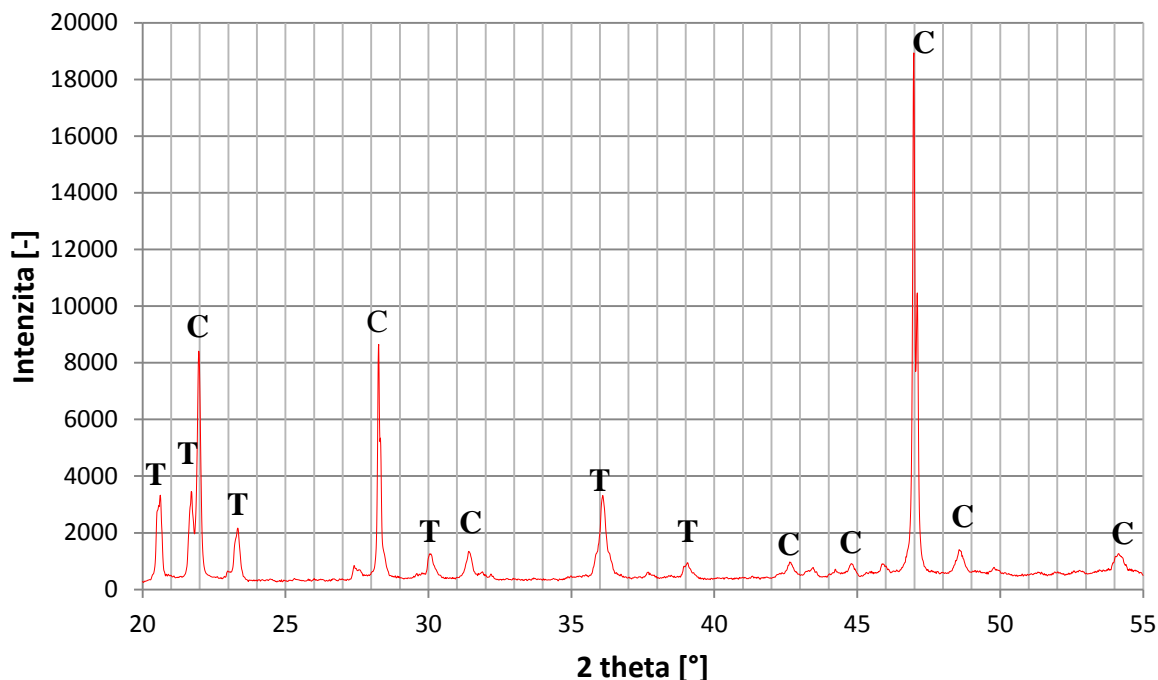
8.3 Mineralogické složení

Mineralogické složení se určovalo pomocí RTG difrakční analýzy na vzorcích TP 0 a TP 14. V difraktogramech se jednotlivé píky označují jako:

- T – tridymit
- C – cristobalit



Obrázek 37: Difraktogram vzorku TP 0



Obrázek 38: Difraktogram vzorku TP 14

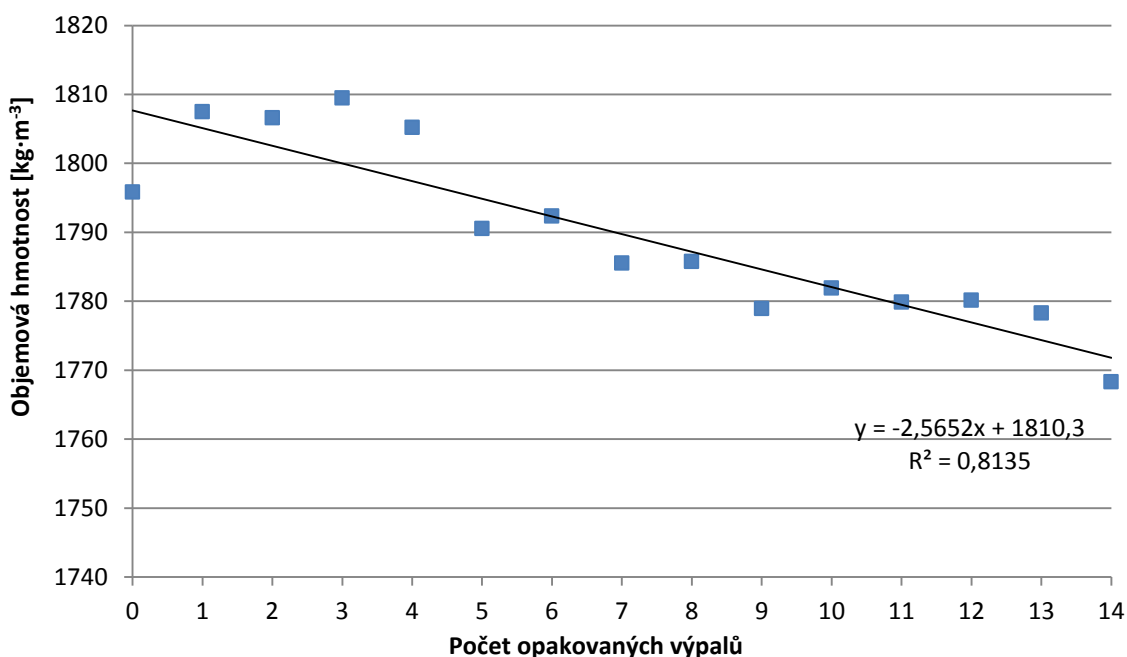
Vzorky obsahují z mineralogického hlediska stejné minerály, jedná se o cristobalit a tridymit. Na difraktogramech se nevyskytují žádné píky křemene. Pokud se difraktogramy promítnou na sebe, lze vidět, že obě křivky jsou téměř totožné. Z toho usuzujeme, že nedošlo ke změně mineralogického složení. Pokud tedy nedošlo ke změně mezi vzorkem TP 0 a TP 14, tak nebylo potřeba dělat RTG analýzu ostatních vzorků.

8.4 Objemová hmotnost, zdánlivá pórovitost, a nasákavost

Tabulka 6: Základní fyzikální vlastnosti.

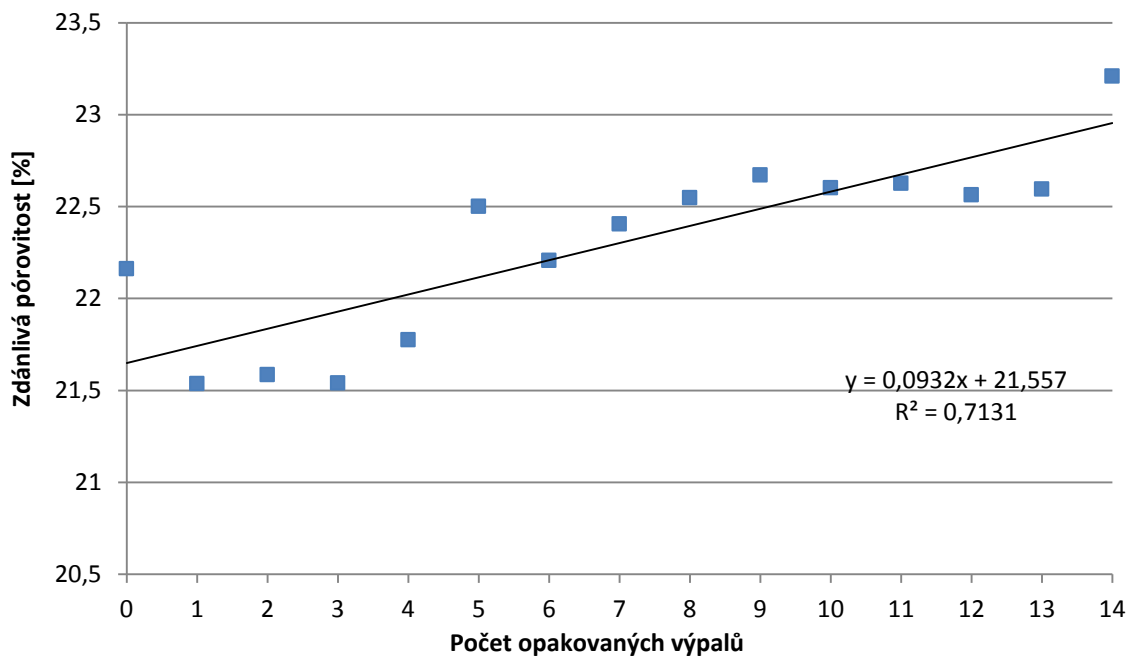
Označení	Objemová hmotnost [kg·m ⁻³]	Zdánlivá pórovitost [%]	Nasákavost [%]	Zdánlivá hustota [kg·m ⁻³]
TP 0	1800	22,2	12,3	2310
TP 1	1810	21,5	11,9	2300
TP 2	1810	21,6	11,9	2300
TP 3	1810	21,5	11,9	2300

TP 4	1810	21,8	12,1	2300
TP 5	1790	22,5	12,6	2310
TP 6	1790	22,2	12,4	2300
TP 7	1790	22,4	12,5	2300
TP 8	1790	22,5	12,6	2300
TP 9	1780	22,7	12,7	2300
TP 10	1780	22,6	12,7	2300
TP 11	1780	22,6	12,7	2300
TP 12	1780	22,6	12,7	2300
TP 13	1780	22,6	12,7	2300
TP 14	1770	23,2	13,1	2300

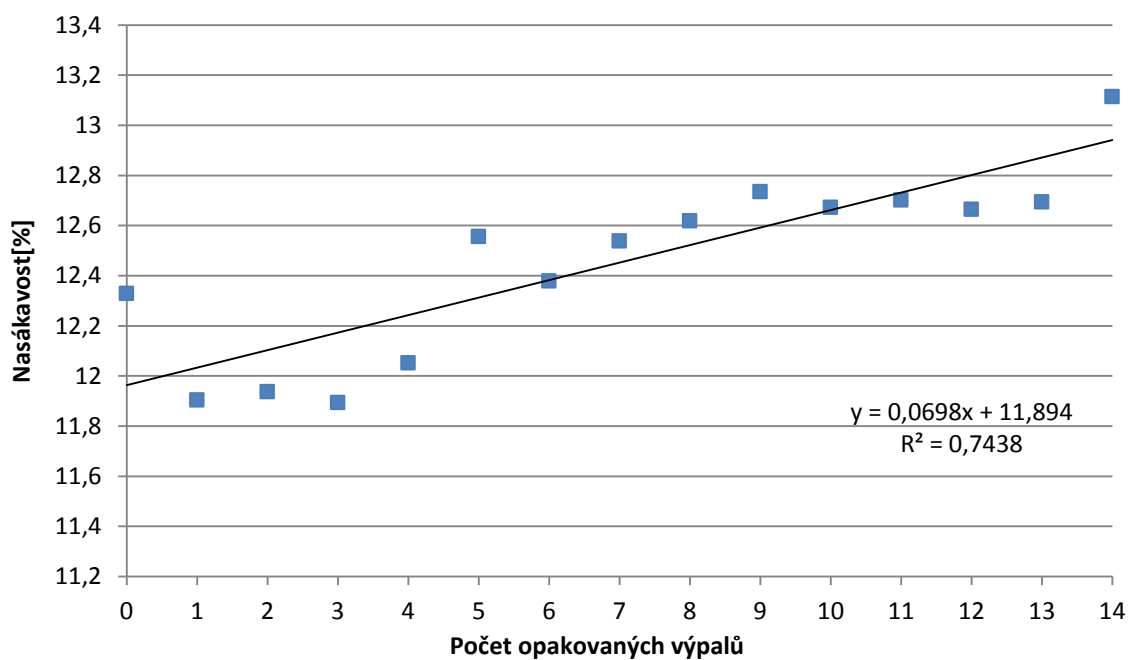


Obrázek 39: Závislost objemové hmotnosti na počtu opakovaných výpalů

Z grafu závislosti objemové hmotnosti na počtu výpalů je patrné, že s přibývajícými výpaly klesá objemová hmotnost. Naměřené hodnoty se dají aproximovat funkcí $y = -2,5652x + 1810,3$ s docela dobrou hodnotou spolehlivosti $R^2 = 0,8135$. Hodnota OH nepoužitého vzorku je $1800 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ a s počtem výpalů klesá až na hodnotu 1770 u nejvíce tepelně namáhaného vzorku TP 14. Rozmezí hodnot je od 1810 po $1770 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, což je velmi malá změna.



Obrázek 40: Závislost zdánlivé pórovitosti na počtu opakovaných výpalů



Obrázek 41: Závislost nasákavosti na počtu opakovaných výpalů

Zdánlivá pórovitost a nasákavost jsou vlastnosti, které spolu úzce souvisejí, protože jsou na sobě závislé. S narůstající pórovitostí také narůstá nasákavost. Tyto vlastnosti také souvisejí s objemovou hmotností, kde je závislost opačná. S klesající objemovou hmotností stoupá zdánlivá pórovitost a nasákavost. Z grafů pro opakované výpaly je patrný stoupající trend. Kde PZ se dá aproximovat funkcí $y = 0,0932x + 21,557$ s nízkou hodnotou spolehlivosti $R^2 = 0,7131$. Vzorek TP 0 má zdánlivou pórovitost 22,2 % a vzorek (TP 14) zatížený tepelnou korozí nejvíce má hodnotu 23,2 %. Vidíme, že i když vzorek TP 14 byl vystaven tepelnému namáhání o dalších 2520 hodin, stoupla zdánlivá pórovitost jen o 1 %. Rozdíl mezi TP 1 a TP 14 je 1,7 %.

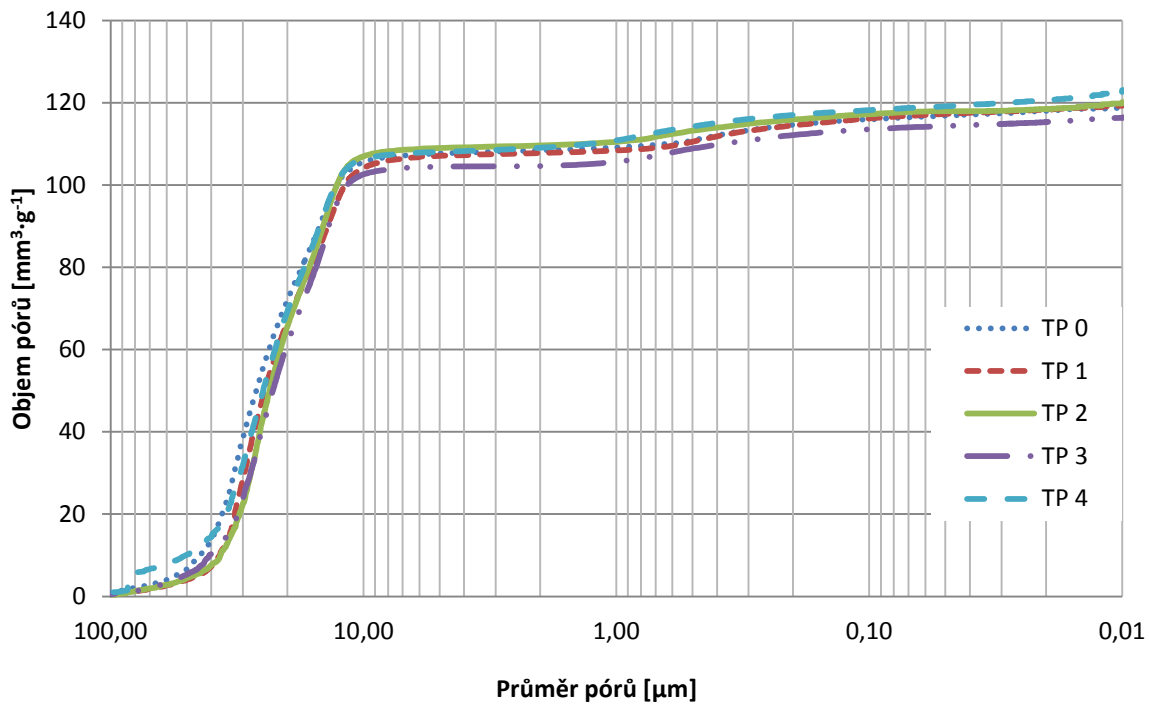
Nasákavost se dá aproximovat funkcí $y = 0,0698x + 11,894$ a má nízkou hodnotu spolehlivosti $R^2 = 0,7438$. Trend je také stoupající. Rozdíl mezi TP 1 a TP 14 je 1,2 %. Jedná se o poměrně malé změny.

8.5 Stanovení distribuce pórů

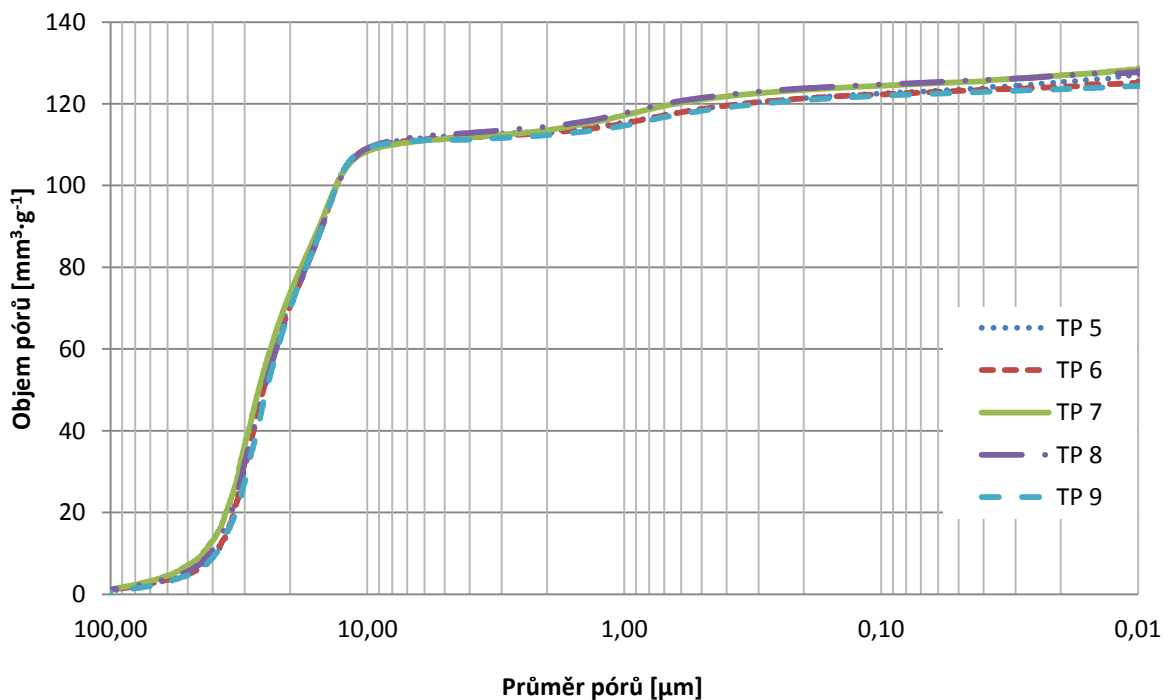
Měření bylo provedeno pomocí vysokotlaké rtuťové porozimetrie. Všechny výsledky jsou uvedeny v tabulce 7.

Tabulka 7: Hodnoty stanovené vysokotlakou rtuťovou porozimetrií

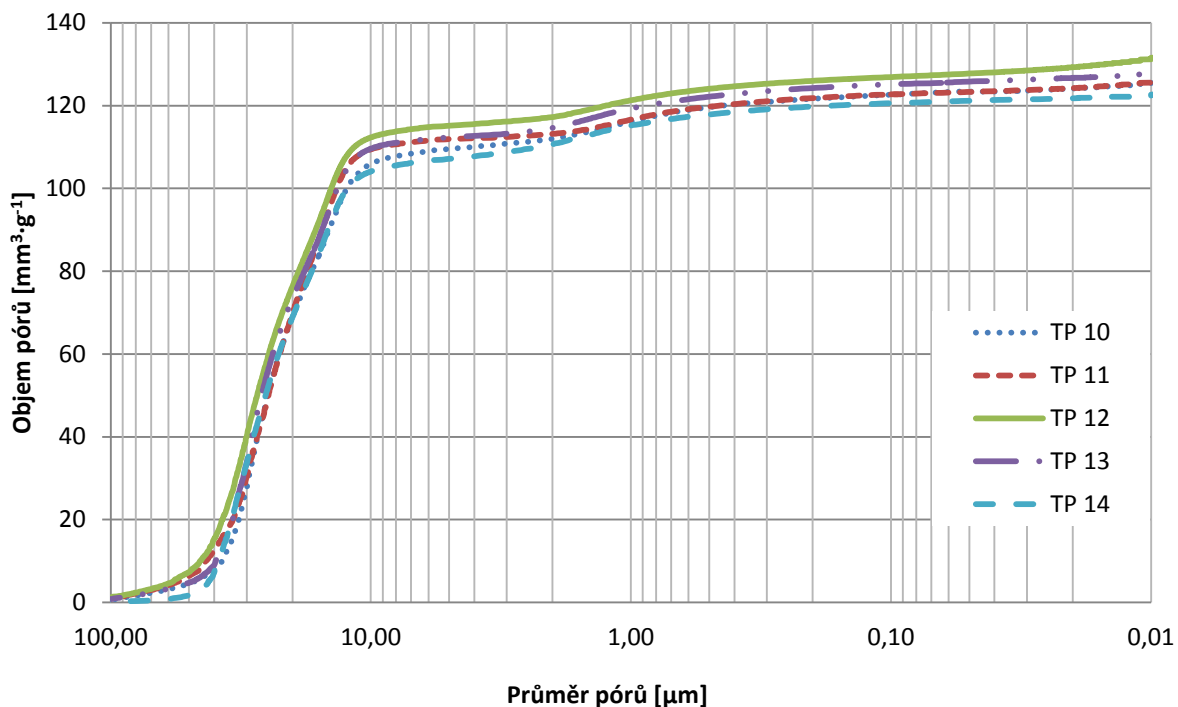
Označení	Měrný objem pórů [mm ³ ·g ⁻¹]	Měrný povrch pórů [m ² ·g ⁻¹]	Průměrná velikost pórů [μm]	Zdánlivá pórovitost [%]	Objemová hmotnost [kg·m ⁻³]	Zdánlivá hustota [kg·m ⁻³]
TP 0	119,05	0,64	32,87	21,5	1810	2310
TP 1	119,54	0,71	28,73	21,4	1790	2280
TP 2	120,25	0,79	23,60	21,9	1820	2340
TP 3	116,65	0,71	26,98	21,2	1820	2310
TP 4	123,10	1,14	27,34	22,3	1810	2330
TP 5	127,23	1,01	31,05	22,9	1800	2330
TP 6	125,55	0,74	26,99	22,4	1790	2300
TP 7	128,75	0,95	26,65	22,9	1780	2310
TP 8	128,08	0,73	26,57	22,7	1770	2290
TP 9	124,46	0,55	28,32	21,9	1760	2260
TP 10	125,53	0,70	28,67	22,8	1820	2350
TP 11	125,87	0,77	26,09	22,3	1770	2280
TP 12	131,58	1,07	32,37	23,5	1790	2340
TP 13	128,22	0,77	31,31	23,2	1810	2360
TP 14	122,83	0,57	29,00	21,9	1790	2290



Obrázek 42: Distribuce pórů ve zkušebních vzorcích TP 0 až TP 4

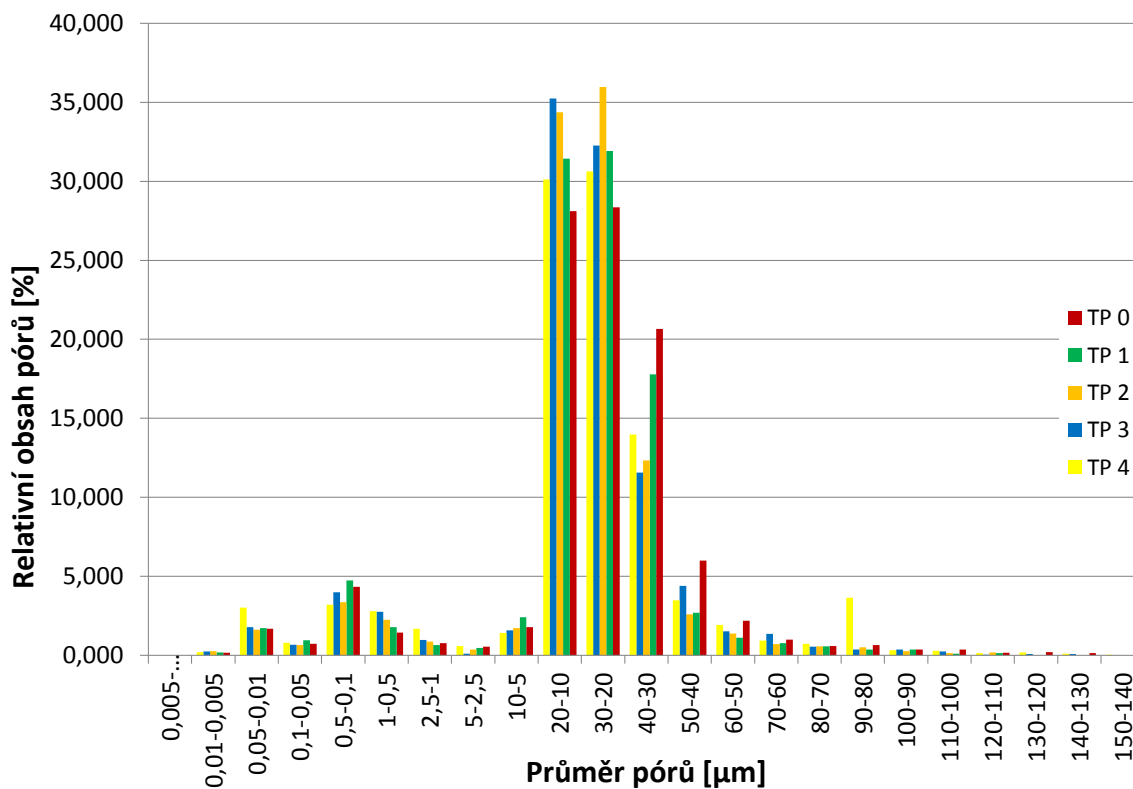


Obrázek 43: Distribuce pórů ve zkušebních vzorcích TP 5 až TP 9

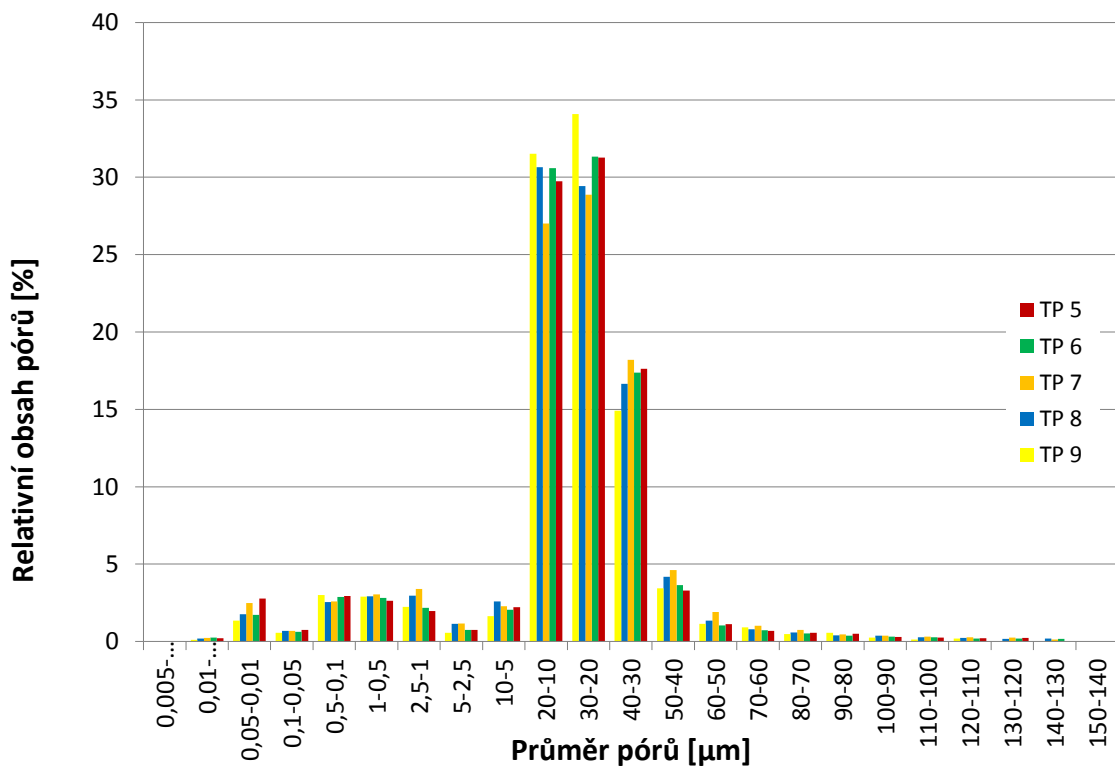


Obrázek 44: Distribuce pórů ve zkušebních vzorcích TP 10 až TP 14

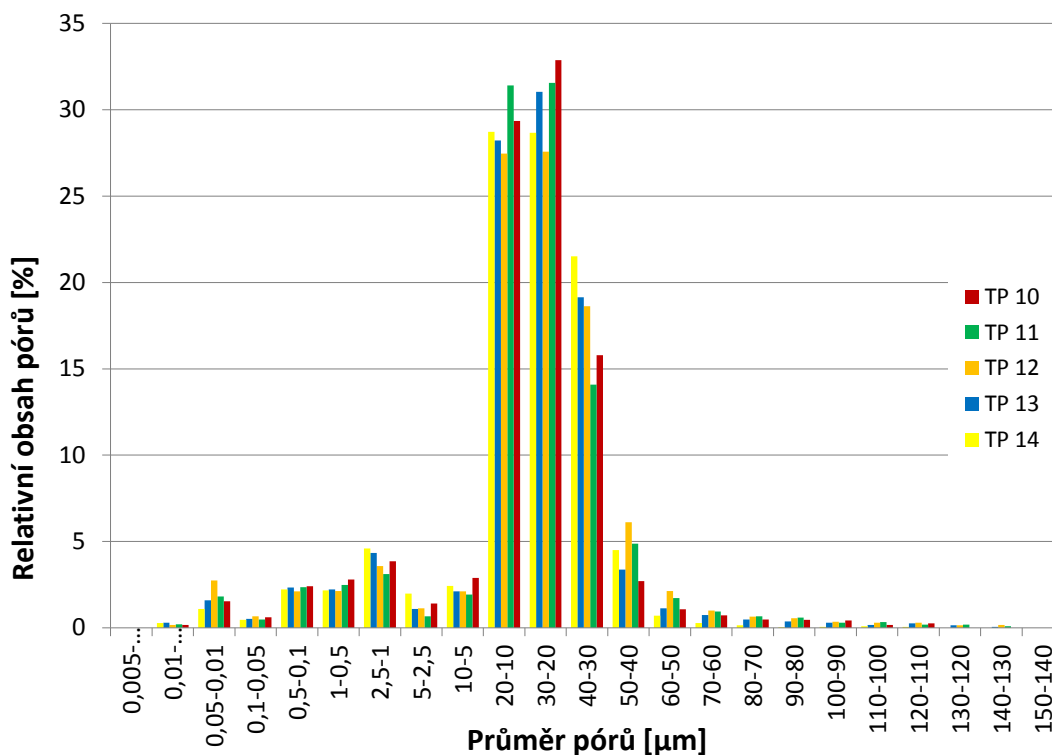
Pro lepší přehlednost bylo všech 15 vzorků rozděleno do třech jednotlivých grafů. Z grafů je patrné, že průběh distribuce pórů se nijak výrazně neliší. Mění se celkový měrný objem pórů s narůstajícím počtem výpalů, což souvisí s pórovitostí. Měrný objem pórů u vzorku TP 0 je $119,05 \text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ a u vzorku TP 14 je $122,83 \text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, rozdíl je 3,2 %. Vzorek TP 0 má nejmenší hodnotu a vzorek TP 12 má největší, a to $131,58 \text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Rozdíl mezi nejmenší (TP 0) a největší (TP 12) hodnotou je 10,1 %.



Obrázek 45: Histogram rozložení pórů ve zkušebních vzorcích TP 0 až TP 4

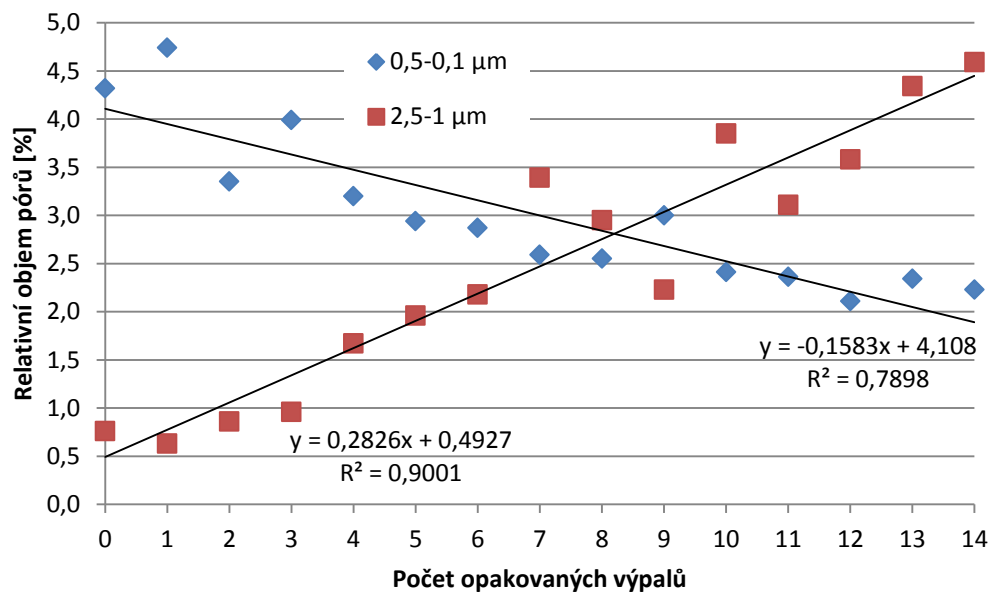


Obrázek 46: Histogram rozložení pórů ve zkušebních vzorcích TP 5 až TP 9



Obrázek 47: Histogram rozložení pórů ve zkušebních vzorcích TP 10 až TP 14

Histogramy rozložení pórů jsou pro přehlednost také rozděleny na 3 části. V grafech lze vidět, že nejvíce pórů má průměr 10 – 50 μm. V tomto rozmezí se nachází 73,7 % pórů u vzorku TP 12, což je nejmenší hodnota a největší je 82,7 % pórů u vzorku TP 2. Všechny ostatní velikosti pórů se tedy pohybují v rozmezí 17,3 % až 26,3 %.



Obrázek 48: Závislost objemu pórů na počtu opakovaných výpalů

Velmi zajímavý je trend u pórů s velikostí 0,1 – 0,5 μm a 1 - 2,5 μm. V rozsahu 0,5 – 0,1 μm došlo k úbytku pórů o 2,07 % mezi vzorkem TP 0 a TP 14. Naproti tomu došlo k zvětšení objemu pórů v rozmezí 1 – 2,5 μm o 3,79 % mezi vzorky TP 0 a TP 14. Pravděpodobně došlo k rozšíření pórů z oblasti 0,1 – 0,5 μm na větší póry 1 - 2,5 μm. díky objemovým změnám, které probíhají při modifikačních změnách.

9 ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývá studiem hutného dinasu. Tento materiál obsahuje nejméně 93 % oxidu křemičitého a výhodou je vysoká odolnost, trvanlivost a nízká cena.

V teoretické části práce je popsán oxid křemičitý a jeho modifikace. Jedná se o vysokoteplotní a nízkoteplotní formy SiO_2 , tj. křemen, cristobalit a tridymit. Popsána je struktura modifikací oxidu křemičitého a spojování jednotlivých tetraedrů. Dále je vysvětlen průběh přeměn jednotlivých modifikací a jejich objemové změny. Shrnuty jsou také hlavní oblasti použití dinasového kamene, zejména sklářský a hutnický průmysl. Poté jsou uvedeny suroviny, ze kterých se dinas obecně vyrábí. Popsán je také princip koroze dinasové vyzdívky ve sklářských pecích a koksárenských bateriích.

V praktické části jsou uvedeny zkoušky, které se na dinasu prováděly. Jedná se o objemovou hmotnost, zdánlivou pórovitost a nasákavost pomocí hydrostatického měření. U objemové hmotnosti je patrný jasný trend, kdy dochází k poklesu hodnoty v závislosti na počtu opakovaných výpalů. Objemová hmotnost klesá z hodnoty $1810 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ u vzorku TP 0 na $1770 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ u vzorku TP 14. Pokud vezmeme v úvahu, že vzorek TP 14 byl tepelně namáhán o 2520 hodin více, tak se jedná o relativně velmi malou změnu. Pokud klesá objemová hmotnost, tak musí stoupat zdánlivá pórovitost a nasákavost. Mezi vzorky TP 0 a TP 14 je rozdíl v PZ 1 % a NV 0,8 %. Jedná se o velmi malé změny.

Pomocí vysokotlaké rtuťové porozimetrie byla určena distribuce pórů a jejich objem. Celkový měrný objem pórů se liší u nejlepšího (TP 0) a nejhoršího (TP 14) vzorku o 10,1 %. Histogramy rozložení pórů se také velmi podobají. Nejvíce pórů je v rozmezí 10 – 50 μm , kde se jich vyskytuje 73,7 % až 82,7 %. Bylo zjištěno, že došlo k úbytku pórů v rozmezí 5 – 0,1 μm o 2,07 % mezi vzorky TP 0 a TP 14. Naproti tomu došlo k nárůstu pórů v rozmezí 1 – 2,5 μm o 3,79 % mezi těmito vzorky.

Vzorky byly zkoumány makroskopicky i mikroskopicky a nevykazovaly žádné změny.

Rentgenovou difrakční analýzou se určilo mineralogické složení. Z rentgenogramu bylo zjištěno, že vzorky TP 0 a TP 14 mají téměř shodný průběh. Nebylo tedy třeba dělat RTG analýzu dalších vzorků. V rentgenogramech byl určen tridymit a cristobalit, ale žádný křemen. Oba rentgenogramy měly stejné plochy píků, což svědčí o stejném obsahu minerálů. Vzorky tedy po vystavení pouze tepelné zátěži s maximální teplotou 1430 °C nezměnily mineralogické složení.

V této diplomové práci se řešil pouze vliv tepelné expozice na strukturu hutného dinasu. Jak již bylo napsáno výše, tyto změny jsou velmi malé. V praxi dochází k synergickému efektu, kdy na dinas působí mnohem více vlivů. Ve sklářské peci je dinas vystavován velmi vysokým teplotám a alkalickým parám. V hutnickém dinasu zase probíhají velké teplotní změny a namáhání otěrem při vytlačování koksu.

10 Seznam použité literatury

- [1] STAROŇ Jozef, TOMŠŮ František. Žiaruvzdorné materiály: výroba, vlastnosti, použití, Alfa, 1992, 400 s. ISBN 80-05010230
- [2] *The quartz page: The Silica Group*. [online]. 11.1.2017 [cit. 2017-01-11]. Dostupné z: http://www.quartzpage.de/gen_mod.html#_0_
- [3] ERBEN, M.. Univerzita Pardubice. *Fakulta chemicko-technologická: PowerPointové prezentace v předmětu Anorganická chemie (C872)*. [online]. 29. 3. 2012 [cit. 2017-01-11]. Dostupné z: <http://www.upce.cz/fcht/koanch/soubory/14skupina-c872.pps>
- [4] Deer, W. A., Howie, R. A., Zussman, J., *Rock-Forming Minerals, Vol. 4B: Framework Silicates – Silica Minerals, Feldspathoids and Zeolites, Vyd. 2. :* Geological Society of London, 30.1. 2006. ISBN 978-1862391444.
- [5] SCHROEDER, Paul. *Clay Mineralogy* [online]. [cit. 11.1.2017]. Dostupný na WWW: <http://clay.uga.edu/courses/8550/tetradistort.gif>
- [6] NEVŘIVOVÁ Lenka. Studium mikrostruktury žárovzdorných materiálů. Disertační práce. VUT v Brně. 152 s. 2005.
- [7] BUDNIKOV, P. Technologie keramiky a žárovzdorného zboží, Praha 1960
- [8] SUČÍK, G.. Základy technologie výroby ŽM DINAS. . [online]. 1.4.2011 [cit. 2017-01-11]. Dostupné z: [web.tuke.sk/hf-
kk/Keramika/ZM/PREDNASKY/VII_Dinas.pps](http://web.tuke.sk/hf-
kk/Keramika/ZM/PREDNASKY/VII_Dinas.pps)
- [9] Kjelstadli, M., E.. *Kinetics and Mechanism of Phase Transformations from Quartz to Cristobalite*. Trondheim: NTNU, 2016-06-09, [online]. [cit. 11.1.2017]. Dostupný na WWW: <https://brage.bibsys.no/xmlui/handle/11250/2406964?locale-attribute=no>
- [10] TOMŠŮ, F. ČERMÁK, A. 1964. Šamot a dinas. SVTL Bratislava 1964, str. 188-262
- [11] IMI-NFG Course on Processing in Glass [online]. [cit. 2017-01-01] 2016, Dostupné z: http://www.lehigh.edu/imi/teched/GlassProcess/Lectures/Lecture03_Hubert_industglassmeltfurnaces.pdf
- [12] FRÖHLICHOVÁ, Mária, TATIČ, Miroslav. Žiaruvzdorné materiály v čiernej metalurgii. Košice: TU, 2012. ISBN 978-80-553-0906-4.

- [13] KOTOUČEK, M.; LANG, K.; NEVŘIVOVÁ, L. Czech silica bricks – history, present time and future. In Refra Hitherm 2014. s. 73-83
- [14] ALLENDORF Mark D., SPEAR Karl E., Thermodynamic Analysis of Silica Refractory Corrosion in Glass-Melting Furnaces. Journal of The Electrochemical Society. USA, 2001, s 59 – 67, 9 s.
- [15] HOSOHARA, S, H MATSUNAGA a Y FUSHIMA. PHYSICAL PROPERTIES OF USED BRICKS OF COKE OVENS. UNITECR 2013: Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories. Japan, 2013, : s. 461 – 466, 7 s. ISSN 978-1-118-83703-0.
- [16] BALANDIS A., D. NIZEVICIENE. Silica Crown Refractory Corrosion in Glass Melting Furnaces. Science of Sintering. 2010, : s. 295 – 303, 9 s.
- [17] NEVŘIVOVÁ, L.; KOTOUČEK, M.; LANG, K.; KOVÁŘ, P.. *Examination of the properties of silica linings of heating walls of large capacity coke oven batteries after 20 years of operation.* Slovensko: , 08.04.2014. ISBN 978-80-553-1673-4.
- [18] ČSN EN 993-1 Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné - Část 1: Stanovení objemové hmotnosti, zdánlivé pórovitosti a skutečné pórovitosti
- [19] PYTLÍK, Petr, SOKOLÁŘ, Radomír. Stavební materiály, technologie, vlastnosti a využití. Akademické nakladatelství CERM, s.r.o., Brno, 2002, 287 s. ISBN 80-7204-234-3
- [20] KUTZENDÖRFER, Jaroslav a František TOMŠŮ. Žáruvzdorné materiály. Vyd. 1. Praha: ČSVTS - Silikátová společnost České republiky, 2008, 99 s. ISBN 978-80-02-02076-9.
- [21] LACH, Vladimír a Marcela DAŇKOVÁ. Mikrostruktura stavebních látek. 2. vyd. Brno: VUT, 1991, 178 s. ISBN 80-214-0309-8.
- [22] MAŇÁK, J.. *Optimalizace složení pracovní hmoty pro výrobu hutného dinasu.* [online]. 2016. [cit. 2017-01-11]. Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz/handle/11012/57458>
- [23] KERKOSAND spol. s.r.o., [online]. [cit. 2017-01-11]. Dostupné z: <http://kerkosand.quarzwerke.com/>

- [24] Sklopísek Střeleč, a.s., [online]. [cit. 2017-01-11]. Dostupné z: <http://www.glassand.eu/>
- [25] Elkem, [online]. [cit. 2017-01-11]. Dostupné z: <https://www.elkem.com/>

11 Seznam obrázků

Obrázek 1: Spojení jednotlivých tetraedrů.....	12
Obrázek 2: Projekce β -křemene (a) a α -křemene (b)	13
Obrázek 3: Pootočení jednotlivých tetraedrů a ideální struktura tridymitu.....	14
Obrázek 4: Krystalická struktura jednotlivých typů tridymitu.....	15
Obrázek 5: Vrstvení sítě tetraedrů u β -cristobalitu.....	16
Obrázek 6: Vrstvení sítě tetraedrů u α -cristobalitu.....	16
Obrázek 7: Schéma polymorfních přeměn.....	19
Obrázek 8: Znázornění rychlých a pomalých reakcí.....	20
Obrázek 9: Objemové změny při polymorfních přeměnách.....	21
Obrázek 10: Schéma sklářské vanové pece.....	23
Obrázek 11: Vlevo nová vyzdívka, vpravo zkorodovaná vyzdívka.....	24
Obrázek 12: Mechanismus koroze dinasové klenby.....	28
Obrázek 13: Foto použitých dinasových cihel: a) vzorek z klenby sklářské pece, b) vzorek z klenby elektrické vakuové pece.....	29
Obrázek 14: Průběh modifikací křemene v klenbě pece od studeného líce k žárovému líci.....	30
Obrázek 15: Fázový diagram pro systém $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ v závislosti na teplotě a molárním poměru.....	31
Obrázek 16: Fázový diagram pro systém $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ v závislosti na teplotě a molárním poměru.....	31
Obrázek 17: Závislost zdánlivé porozity na vzdálenost dinasového kamene od stěny komína	33
Obrázek 18: Závislost pevnosti v tlaku za normální teploty na zdánlivé porozitě.....	33
Obrázek 19: Difraktogramy použitých dinasových tvarovek a nové tvarovky.....	34
Obrázek 20: Porozimetr.....	38
Obrázek 21: Rentgenový difraktometr Empyrean.....	40
Obrázek 22: Křivky zrnitosti křemenců Mirna.....	41
Obrázek 23: Křivka zrnitosti křemičitého písku PR 32.....	42
Obrázek 24: Křivka zrnitosti křemičitého písku PR 33.....	42
Obrázek 25: Křivka zrnitosti křemičitého písku SH 32.....	43

Obrázek 26: Křivka zrnitosti křemičitého písku ST 32.....	43
Obrázek 27: Křivka zrnitosti mikromletého křemičitého písku ST 32.....	44
Obrázek 28: Křivka zrnitosti mikromletého křemičitého písku ST 9.....	44
Obrázek 29: Křivka zrnitosti mikromletého křemičitého písku MT 8.....	45
Obrázek 30: Křivka zrnitosti mikrosiliky MS 983.....	46
Obrázek 31: Foto mikrosiliky MS 983 z elektronového mikroskopu.....	46
Obrázek 32: Pálící křivka.....	48
Obrázek 33: Vypálené zkušební vzorky.....	49
Obrázek 34: Nařezané vzorky pro mikroskopický popis.....	50
Obrázek 35: Mikroskopické snímky vzorku TP 0.....	51
Obrázek 36 : Mikroskopické snímky vzorku TP 14.....	52
Obrázek 37: Difraktogram vzorku TP 0.....	52
Obrázek 38: Difraktogram vzorku TP 14.....	53
Obrázek 39: Závislost objemové hmotnosti na počtu opakovaných výpalech.....	54
Obrázek 40: Závislost zdánlivé pórovitosti na počtu opakovaných výpalech.....	55
Obrázek 41: Závislost nasákavosti na počtu opakovaných výpalech.....	55
Obrázek 42: Distribuce pórů ve zkušebních vzorcích TP 0 až TP 4.....	57
Obrázek 43: Distribuce pórů ve zkušebních vzorcích TP 5 až TP 9.....	57
Obrázek 44: Distribuce pórů ve zkušebních vzorcích TP 10 až TP 14.....	58
Obrázek 45: Histogram rozložení pórů ve zkušebních vzorcích TP 0 až TP 4.....	59
Obrázek 46: Histogram rozložení pórů ve zkušebních vzorcích TP 5 až TP 9.....	59
Obrázek 47: Histogram rozložení pórů ve zkušebních vzorcích TP 10 až TP 14.....	60
Obrázek 48: Závislost objemu pórů na počtu opakovaných výpalech.....	61

12 Seznam tabulek

Tabulka 1: Hodnoty mezimřížkových vzdáleností, jejich intenzit a difrakční úhly pro vybrané minerály.....	39
Tabulka 2: Vybrané vlastnosti křemičitých písků.....	42
Tabulka 3: Chemické složení mikromletých křemičitých písků.....	44
Tabulka 4: Chemické složení mikrosiliky.....	45
Tabulka 5: Receptura směsi.....	47
Tabulka 6: Základní fyzikální vlastnosti.....	53
Tabulka 7: Hodnoty stanovené vysokotlakou rtuťovou porozimetrií.....	56