



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

STUDIUM METODY SOL-GEL A MOŽNOSTI JEJÍHO VYUŽITÍ PŘI VÝROBĚ ŽÁROVZDORNÝCH MATERIÁLŮ

STUDY OF THE SOL-GEL METHOD AND ITS POSSIBLE APPLICATIONS IN REFACTORY
MATERIALS PRODUCTION

DISERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. David Zemánek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. LENKA NEVŘIVOVÁ, Ph.D.

BRNO 2024

ABSTRAKT

Stejně jako ve všech odvětvích průmyslu, tak také ve výrobě žárovzdorných materiálů je kladen důraz na zvyšování užitečných vlastností materiálu, zkracování výrobního procesu, snižování surovinových nákladů a snižování emisí CO₂. V průmyslu výroby žárovzdorných materiálů je jako surovina pro přípravu zejména netvarových výrobků využíván cement. V průmyslové praxi jsou nejvíce používány žárobetony s nízkým a velmi nízkým obsahem cementu. Jedním z důvodů, proč vývoj v oblasti žárobetonů v současné době směřuje do oblasti žárobetonů bezcementových, je právě stálý tlak na snižování spotřeby, a tím také produkce, cementu. Při výrobě cementu uniká do atmosféry velké množství CO₂ vznikající rozkladem vápence a další emise CO₂ vznikají při výrobě elektrické energie, která je potřebná pro výpal slínku. Tato disertační práce se zabývá vývojem žárovzdorných materiálů bez využití hydraulické vazby realizované hlinitanovým cementem. Jako perspektivní pojivový systém pro žáromateriály byla vybrána koloidní vazba realizovaná metodou sol-gel. Práce byla primárně zaměřena na vývoj bezcementových žárobetonů. V průběhu výzkumných prací se ukázal potenciál využití vazby sol-gel také pro přípravu lehčených žárovzdorných ostřiv.

KLÍČOVÁ SLOVA

Sol-gel, žárovzorné materiály, netvarové žárovzorné materiály, žárobeton, ostřivo, mullit, andalusit

ABSTRACT

As in the other spheres of industry, in the production of refractory materials the emphasis is focused on increasing the useful properties of the material, shortening the production process, reducing raw material costs and reducing CO₂ emissions. In the industry of refractory materials, cement is used as a raw material for the preparation of especially unshaped products. In industrial practice, refractory

castable with a low and very low cement content is most commonly used. One of the reasons why the development in the field of refractory castables is currently moving towards cement-free refractory castables is the constant pressure to reduce the consumption, and thus also the production, of cement. During the production of cement, a large amount of CO₂ resulting from the decomposition of limestone escapes into the atmosphere, and other CO₂ emissions are produced during the production of electricity, which is needed for the firing of clinker. This dissertation thesis deals with the development of refractory materials without the use of hydraulic bonding realized by calcium aluminate cement. A colloidal bond realized by the sol-gel method was chosen as a perspective binding system for refractory materials. The work was primarily focused on the development of no cement refractory castable. During the research work, the potential of using the sol-gel bond also for the preparation of lightweight grog was shown.

KEYWORDS

Sol-gel, refractory materials, unshaped refractory materials, refractory castable, grog, mullite, andalusite

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE VŠKP

ZEMÁNEK, David, Ing. Studium metody sol-gel a možnosti jejího využití při výrobě žárovzdorných materiálů. Brno, 2024. 143 s., Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce doc. Ing. Lenka Nevřivová, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

V Brně dne 19.6.2024

Ing. David Zemánek
autor práce

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych chtěl poděkovat své školitelce a vedoucí této disertační práce doc. Ing. Lence Nevřivové, Ph.D. za pedagogické, odborné a další cenné rady při zpracování mé disertační práce. Dále bych chtěl poděkovat bývalému vedení P-D Refractories CZ a.s., zejména Ing. Karlu Langovi, CSc. a Ing. Stanislavu Dvořákovi, za možnost provádět poloprovozní zkoušky v rámci výrobního procesu společnosti.

Obsah

Obsah	7
Úvod.....	10
Teoretická část.....	12
1 Současný stav poznání	13
1.1 Žárovzporné materiály	13
1.1.1 Netvarové žárovzporné materiály	14
1.1.2 Žárobetony	15
1.1.3 Suroviny pro výrobu žárobetonů.....	20
1.1.4 Pojiva.....	25
1.1.5 Mikroplniva	36
1.1.6 Přísady.....	38
1.2 Metoda sol-gel.....	39
1.2.1 Křemičité soly	40
1.2.2 Gelační činidla	43
1.2.3 Gelace.....	44
1.2.4 Transformace gelu na xerogel	45
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	48
2 Cíl práce.....	49
3 Metodika práce	50
3.1 Metodika prováděných experimentů.....	50
3.2 ETAPA I.....	54
3.3 ETAPA II.....	55
3.4 ETAPA III	56
3.5 ETAPA IV.....	58
4 ETAPA I – Testování křemičitých solů a gelačních činidel	59
4.1 Použité suroviny.....	59
4.2 Gelace křemičitých solů.....	60
4.2.1 Köstrosol 1530.....	60
4.2.2 Köstrosol 1540.....	62
4.2.3 Köstrosol 1530 KD.....	63
4.2.4 Köstrosol 1540KD.....	65

4.2.5	Köstrosol 0830 AS	67
4.2.6	Köstrosol WA 1530, Köstrosol K 1530	68
4.2.7	Ludox HS-40.....	68
4.3	Sušení křemičitého gelu	69
4.4	Mineralogické složení a mikrostruktura	71
4.5	Vyhodnocení ETAPY I	76
5	ETAPA II – Testování jemnozrnných past.....	77
5.1	Použité suroviny.....	77
5.2	Mikrostruktura a chemické složení jemnozrnných surovin	78
5.3	Jednokomponentní pasty.....	81
5.3.1	Sušení a výpal	82
5.3.2	Mineralogické složení	84
5.4	Vícekomponentní pasty.....	89
5.4.1	Sušení a výpal	89
5.4.2	Mineralogické složení	91
5.5	Vyhodnocení ETAPY II	94
6	ETAPA III – Žárověbetony	95
6.1	Výběr vhodných aplikací.....	95
6.2	Použité suroviny.....	95
6.3	Laboratorní testování žárobetonů	97
6.3.1	Jemnozrnný žárobeton	97
6.3.2	Hrubozrnný žárobeton	98
6.3.3	Porovnání NCC žárobetonu s LCC a ULCC žárobetonu	104
6.4	Poloprovozní ověření NCC žárobetonu	113
6.4.1	Příprava žárobetonu v poloprovozních podmínkách.....	114
6.4.2	Sušení žárobetonu	114
6.4.3	Fyzikálně-mechanické vlastnosti žárobetonů	115
6.4.4	Ekonomické zhodnocení výroby žárobetonu	116
6.5	Vyhodnocení ETAPY III	117
7	ETAPA IV – Lehčená ostřiva na bázi metody sol-gel.....	118
7.1	Vysocehlinité pěněné ostřivo	118
7.2	Křemičité pěněné ostřivo	123
7.2.1	Testování pěněného ostřiva v receptuře lehčené dinasové lehčené tvarovky.....	125

7.3	Poloprovozní výroba pěněných ostřív.....	126
7.4	Vyhodnocení ETAPY IV	127
	ZÁVĚR.....	129
	PŘÍNOS PRO VĚDNÍ OBOR A PRAXI	131
	Seznam použitých zdrojů	132
	Seznam obrázků.....	140
	Seznam tabulek.....	142

Úvod

Žárovzdorné materiály jsou nedílnou součástí vyzdívek a konstrukcí v celé řadě tepelných agregátů díky svým vlastnostem při expozici vysokým teplotám. Svoje použití nachází zejména v procesech zpracování kovů, při výrobě cementu, skla, koksu a dalších. Obecně se dělí podle několika kritérií daných v příslušných normách podle chemicko-mineralogického složení jako hlinitokřemičité, zásadité a speciální, podle materiálových skupin jako tvarové a netvarové, nebo také jako hutné a izolační.

Tvarové žárovzdorné materiály vyráběné lisováním jsou tradičním sortimentem výrobců žárovzdorných materiálů. Jejich použití je zejména pro velkosériové zakázky jako například tvarovky pro stavbu anodových pecí, koksárenských baterií, ohříváčů větru aj. Používají se pro zdění. V poslední době jsou ale stále více využívány netvarové žárovzdorné materiály, které jsou vhodnější pro menší série výrobků (prefabrikáty). Dále se používají pro monolitické vyzdívky. Tyto materiály se pak označují jako tzv. žárobetony. Žárobetony obecně obsahují pojivo, kamenivo (ostřivo), přísady a vodu. Jejich složení se odvíjí od konečné aplikace a požadované pracovní teploty.

U keramických výrobků se nejčastěji využívá jílové vazby, fosfátové vazby, uhlíkové vazby, organické vazby a případně dalších vazeb. U žárobetonů se využívá nejvíce hydraulickou vazba. Pro své žárovzdorné vlastnosti se využívá hlinitanového cementu ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), který je na rozdíl od portlandského cementu možné použít při teplotách nad 1000 °C. V České republice jsou na trhu s žárobetony nejvíce zastoupeny druhy s nízkým obsahem cementu a s velmi nízkým obsahem cementu. V posledních letech dochází k růstu aplikace netvarových žáromateriálů na úkor tvarových. Mezi výhody netvarových materiálů lze zařadit kratší dobu výroby, u určitých výrobků absenci výpalu, rychlejší instalaci, výrobu monolitických konstrukcí nebo naopak složitější prefabrikované výrobky. Mezi nevýhody patří ztráta kontroly výrobního závodu nad kvalitou materiálu při nesprávném

technologickém postupu při realizaci – od správného dávkování tekutin, aditiv, až po náběh agregátu, kdy následné sušení a výpal je plně v režii zákazníka.

Vývoj nových materiálů spěje směrem k postupnému snižování obsahu vápenatých iontů, které snižují žárovzdornost tvorbou nízko tavitelných eutektik. Z tohoto důvodu jsou bezcementové žárobetony stále více atraktivním a vyhledávaným artiklem. Jednou z možností, jak nahradit tradiční hydraulickou vazbu na bázi hlinitanového cementu v žárobetonech je použití pojivového systému, který využívá principu metody sol-gel.

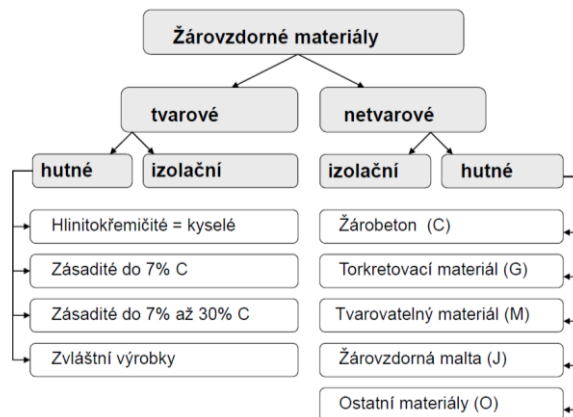
TEORETICKÁ ČÁST

1 Současný stav poznání

V této kapitole je popsán současný stav poznání v oblasti žárovzdorných materiálů, popsána je také metoda sol-gel, která byla vybrána jako alternativní pojivový systém pro netvarové žárovzdorné materiály s důrazem na žárobetony. Popsány jsou také klíčové suroviny, které byly vybrány pro přípravu žáromateriálů metodou sol-gel.

1.1 Žárovzdorné materiály

Žárovzdorné výrobky mají velmi důležitou roli v aplikacích v průmyslu tam, kde jsou zapotřebí konstrukční materiály odolávající vysokým teplotám. V průběhu své životnosti v agregátu jsou vystaveny nejen namáhání vlivem vysokých teplot, ale také působením tavenin (sklářny, ocelárny), mechanickou abrazí (koksárenství, cementárny) nebo také agresivními plyny aj. Vlastnosti žáromateriálů závisí zejména na jejich chemickém a mineralogickém složení [1, 2]. Žáromateriály se dělí podle řady různých hledisek, dle technologie výroby, fyzikálně mechanických vlastností a podobně. Základní rozdělení je možné zjednodušeně popsat podle již neplatné normy ČSN EN 12475-1 jako je uvedeno Obrázku 1.



Obr. 1: Základní rozdělení žáromateriálů [3]

V současné době je platná norma ČSN EN ISO 10081-1. Obecně se žárovzdorné materiály dělí na tvarové a netvarové. Obě kategorie je možné dále rozdělit na lehčené a hutné [3, 4].

Tvarové žárovzdorné materiály se vyrábějí lisováním, po kterém následuje sušení a výpal a vzniká tak tvarový výrobek (cihla, tvarovka). Tvarové materiály jsou aplikovány zděním. Netvarové žárovzdorné materiály se vyrábějí ve formě prefabrikátů anebo suchých směsí, reprezentanti jednotlivých skupin jsou znázorněni na Obr. 2.

Prefabrikované výrobky jsou sušeny nebo temperovány ve výrobním závodu, až následně jsou převezeny na místo určení a aplikovány do tepelného agregátu.

Suché směsi, jsou míchány na předepsanou konzistenci a aplikovány přímo v místě použití. Aplikují se dusáním, torkretací, vibrováním a dalšími aplikačními technikami. K jejich sušení a výpalu dochází přímo v tepelném agregátu [1, 2, 5].



Obr. 2: Tvarový žáromateriál, prefabrikovaný výrobek, suchá směs

Oblastí zájmu této disertační práce jsou netvarové žárovzdorné materiály.

1.1.1 Netvarové žárovzdorné materiály

Podstatou výroby netvarových žáromateriálů je smísení suchých komponent, které po smísení se záměsovými kapalinami vytvoří zpracovatelnou směs, která je následně aplikována. Buď ve výrobním závodu a vznikají prefabrikované žárobetonové tvarovky, mokré tmely a malty anebo přidávání tekutin do suché směsi probíhá až in situ, kde jsou nejzastoupenějším produktem monolitické žárobetonu, případně malty a tmely s chemickou vazbou a také stále častěji torkrety a shotkrety [5, 6]. V České republice se výrobou, prodejem a vývojem netvarových žárovzdorných materiálů zabývají společnosti např. Průmyslová keramika s.r.o., RHI Magnesita Czech Republic a.s. (dříve PD Refractories CZ a.s.), ŽÁROHMOTY s.r.o, a REFRASIL s.r.o. a další.

Netvarové žárovzdorné materiály obecně obsahují pojivo, kamenivo (ostřivo), přísady a vodu. Liší se v surovinovém složení, které je závislé na konkrétních požadavcích zákazníka. Složení se odvíjí od konečné aplikace, způsobu zpracování, pracovní teploty, použitého pojiva a dalších okrajových podmínek [5, 6].

1.1.2 Žárovbetony

Nejrozšířenějším zástupcem netvarových materiálů jsou žárovbetony. Žárovbetony jsou obecně složeny z majoritní části z žárovzdorných ostřiv a pojiv, které po smísení se záměsovou tekutinou tuhnou a tvrdnou za normálních podmínek.

Podle klasifikační teploty je možné žárovbetony do čtyř kategorií:

- tepelně odolný žárobeton pro použití do teploty 700 °C,
- žároodolný žárobeton pro použití do teploty 700 – 1100 °C,
- žárovzdorný žárobeton pro použití do teploty 1100 – 1500°C,
- vysoce žárovzdorný beton pro teploty použití >1500 °C.

Faktorem určujícím vlastnosti žárobetonu je chemické a mineralogické složení, které je významně ovlivněno surovinovým složením žárobetonu. Žárovbetony můžeme rozdělit do následujících kategorií podle použitého ostřiva:

- Hlinitokřemičité – šamot, andalusit, silimanit, bauxit, mullit, korund,
- Zásadité – magnezit, dolomit, forsterit, chromit, spinel,
- Kyselé – křemenné sklo, křemenec, dinas,
- Neoxidické – uhlík,
- Speciální – SiC, ZnO₂, Cr₂O₃, TiO₂.

S výrobou a použitím žárobetonů se pojí výhody a nevýhody vůči tvarovým žáromateriálům. Mezi výhody patří:

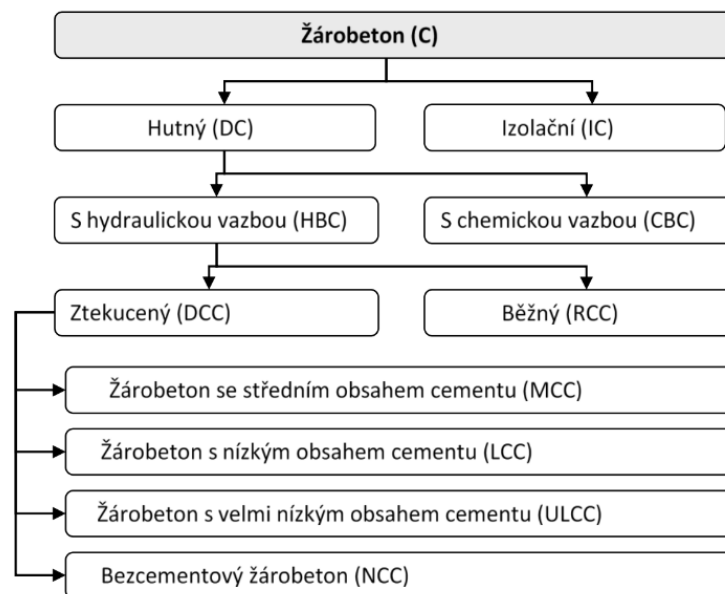
- Odpadá výpal ve výrobním závodě (výpal probíhá až při uvádění tepelného agregátu do provozu) nebo temperace.
- Tvarování se provádí až při aplikaci do připraveného bednění nebo aplikací na připravený povrch. Obecně je možné vytvořit složitější tvary.

- Vzniká nižší množství spár, které jsou považovány za slabá místa vyzdívky z tvarových materiálů.

Mezi nevýhody patří:

- Dodržování technologického postupu při výrobě žárobetonu přechází na instalační firmu.
- Nutné přesné dodržení technologického postupu při náběhu agregátu na provozní teplotu [2, 5].

Žárobetony jsou na základě normy ČSN EN 1402-1 definovány následovně na Obr. 3 [7].



Obr. 3: Dělení žárobetonů podle normy ČSN EN 1402-1

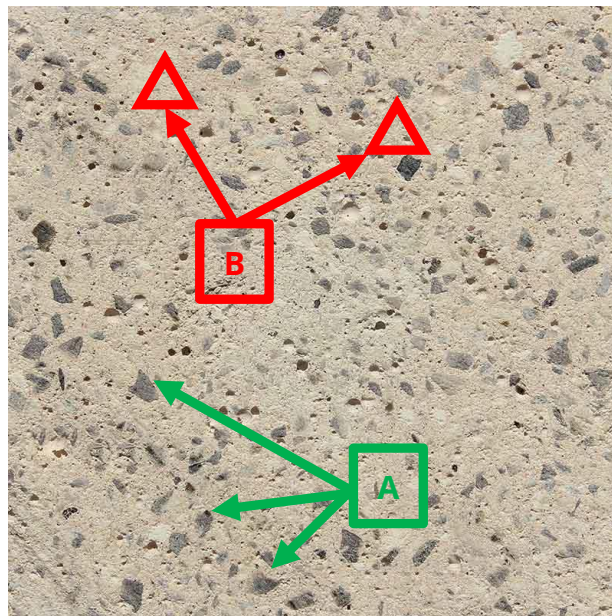
Obecně se žárobetony dělí jako hutné (*DC - dense castables*) a lehčené (*IC - insulating castables*). Hutné žárobetony s hydraulickou vazbou se běžně používají bez použití ztekucovadel, tedy běžné (*RCC - regular cement castables*) a nebo ztekucené (*DCC - deflocculated cement castables*). Tato norma již není platná. V praxi se častěji používají ztekucené žárobetony, které jsou podle normy ČSN EN ISO 1927-1 dále děleny podle obsahu volného CaO na:

- MCC žárobetony – obsah CaO > 2,5 % (*medium cement castables*),
- LCC žárobetony – obsah CaO 1,0 – 2,5 % (*low cement castables*),

- ULCC žárobetony – obsah CaO 0,2 - 1,0 % (*ultra low cement castables*),
- NCC žárobetony – obsah CaO < 0,2 % (*no cement castables*) [8].

Hlinitanové cementy obecně obsahují 37,5 – 82,0 % Al_2O_3 a zjednodušeně můžeme tvrdit, že s rostoucím obsahem oxidu hlinitého dochází ke zvyšování žárových vlastností. Společně s trendem ve snižování obsahu volného CaO tak dochází k poklesu výroby MCC a LCC, naopak více se v praxi používají ULCC a NCC žárobetony [2].

Žárobeton je obecně tvořen jemnozrnným matrixem, do kterého patří pojivo a mikroplnivo, a hrubozrnným viz Obr. 4.



Obr. 4: Struktura žárobetonu na řezu, A – hrubé ostřivo, B – jemnozrnný matrix

Žárobetony jsou aplikovány in-situ, nebo jsou dodávány ve formě prefabrikovaných dílců, rozdíl je patrný z Obr. 5.



Obr. 5: Aplikace shotkretu in-situ (vlevo), odformovaný prefabrikovaný dílec (vpravo) [9]

1.1.2.1 Složení ztekucených žárobetonů

Receptury pro přípravu žáromonolitů nebo prefabrikátů nejčastěji obsahují tyto složky:

- hrubozrnné ostřívo, nejčastěji ve frakcích 0-1, 1-3, 3-6 mm,
- pojivo – hlinitanový cement aj.,
- mikroplniva,
- ztekucovadla,
- speciální přísady - regulátory tuhnutí, nesmáčivé přísady, apod.

Kromě výše uvedených složek se v recepturách používají kovová, polypropylenová nebo keramická vlákna, pro zvýšení pevností v tahu, pro zvýšení pevností v čerstvém stavu a pro snížení rizika tvorby trhlin při sušení [2, 10].

1.1.2.2 Reologie žárobetonů

Důležitým aspektem při návrhu žárobetonů jsou reologické vlastnosti čerstvé žárobetonové směsi. Reologické vlastnosti ovlivňuje zrnitostní složení směsi, které má následný vliv na výsledné vlastnosti žárobetonu jako jsou zdánlivá pórovitost, pevnost v tahu i tlaku a v konečném důsledku také žárové vlastnosti. Vhodně zvolená zrnitostní křivka napomáhá k maximálnímu zaplnění matrice a přispívá ke snížení obsahu záměsové vody. Výzkumy v této oblasti vychází nejčastěji ze tří modelů: Furnase, Andreasena a Dingera a Funka. Nejčastěji je využíván Andreasenův model, který je definován rovnicí č. 1.

$$y = 100 \cdot \left(\frac{x}{x_0}\right)^{\alpha} \quad (1)$$

y – podíl zrn menších než *x* (propad) v %,

x – velikost zrna,

*x*₀ – maximální zrno,

α – koeficient zrnitosti.

Při použití koeficientu zrnitosti $\alpha = 0,50$ je dosaženo optimálního zaplnění volného prostoru zrny kulového tvaru, ale na úkor zpracovatelnosti. Při použití koeficientu zrnitosti $\alpha < 0,25$ se výrazně zvyšuje obsah jemnozrnných částic a tím dochází

k nárůstu spotřeby záměsové vody. Na základě literární rešerše se pro ztekucené žárobetony používá koeficient zrnitosti $\alpha = 0,25-0-30$, při kterém mají žárobetony nejvyšší schopnost téct. Při výpočtu se uvažuje i vliv matrixu, zahrnuje se tedy i hlinitanový cement, mikrosilika, reaktivní Al_2O_3 , mikromleté křemenné moučky a další mikroplniva [11, 12].

1.1.2.3 Zpracování žárobetonů

Složení žárobetonů je nutné navrhovat na jeho cílenou aplikaci. Okrajovými podmínkami jsou vstupní suroviny, aplikační technika, cílová aplikace a také cena. Žárobetony s nízkým obsahem cementu (LCC) a ultra-nízkým obsahem cementu (ULCC) je možné aplikovat do určené formy jen za použití vibrace s ohledem na tixotropní povahu směsi, která obsahuje velmi malé množství záměsové vody. V případě přidání vyššího množství vody je možné dosáhnout lepší zpracovatelnosti ve smyslu tekutosti a schopnosti lépe vyplňovat formu, nicméně dochází ke snížení pevností konečného výrobku. Navíc, při aplikaci do tvarově náročnějších forem je použití běžných žárobetonů limitující, jelikož takto tvarově náročné prvky je obtížné ztuhnout vibrací. Z tohoto důvodu se používají *self flowing castables*, tzv. samotekoucí žárobetony, které obsahují mikroplniva, jež výrazně ovlivňují tokové vlastnosti žárobetonu. V neposlední řadě se pro ztekucení používají plastifikační přísady. Existuje několik způsobů, jak je možné žárobetony aplikovat [13, 14]. Přehled nepoužívanějších technik a názvy hmot jsou uvedeny v Tab. 1.

Tab. 1: Instalační techniky žárobetonů a názvy zpracovaných hmot

Instalační technika	Název hmoty (anglický termín)
dusací	plastické (ramming)
lití	litelné (casting)
samotečení	samotekoucí (self-flowing)
vibrace	ztekucené (vibrating)
stříkání	shotkretování (shotcreting)
metání	torkretovací (gunning)

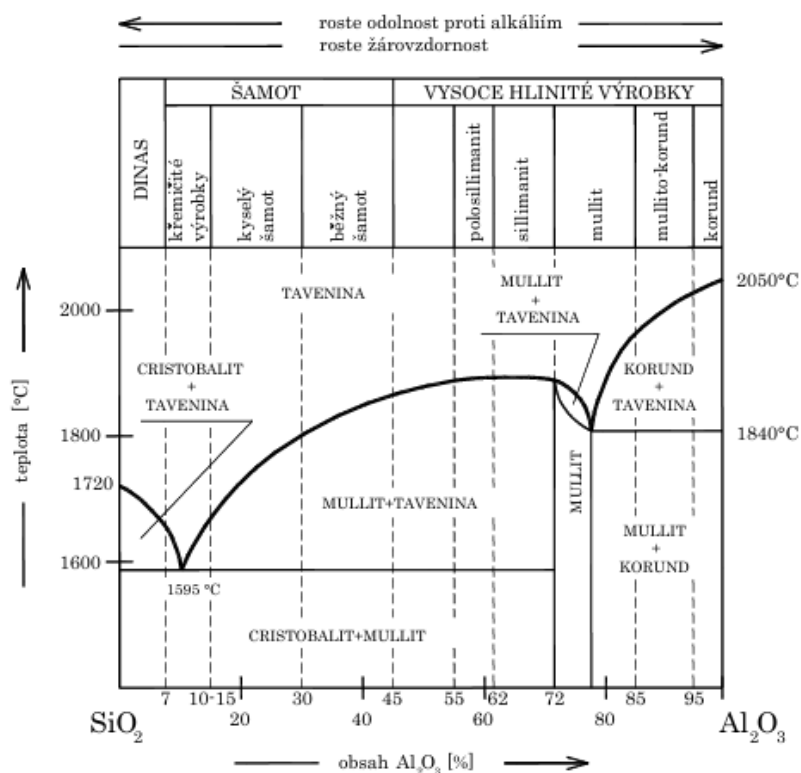
Při aplikaci žárobetonu je vždy potřebné dodržet předepsané množství vody deklarované výrobcem. Při nízkém obsahu vody dochází ke zhoršení zpracovatelnosti, při vyšším obsahu vody dochází k oddělení hrubých frakcí ostřiva, po vysušení a výpalu se vlivem zvýšení pórovitosti zhoršují zejména pevnost v tlaku za ohybu a pevnost v tlaku. V momentu zavádění tepelného agregátu na jeho provozní teplotu je nutné postupovat s opatrností zejména v teplotních pásmech, ve kterých dochází k odvodu fyzikálně a chemicky vázané vody a také při teplotách fázových přeměn minerálů, které mají významné objemové změny. Pro každý tepelný agregát a daný žárobeton je nutné dodržovat temperační a vypalovací křivky, nedodržení může mít za následek významné poruchy na aplikovaném žárobetonu [2, 15].

1.1.3 Suroviny pro výrobu žárobetonů

Žárobeton se skládá z ostřiva, pojiva, mikroplniva a přísad (zpomalovače tuhnutí, urychlovače tuhnutí, plastifikátory, protismáčecí přísady, aj.) [15].

Jako základní surovinové zdroje pro přípravu netvarových žáromateriálů můžeme charakterizovat suroviny bohaté na SiO_2 a Al_2O_3 . Nejčastěji se pojmem surovina rozumí zrnitý materiál složený z několika zrnitostních frakcí ze široké škály přírodních i syntetických surovin [2].

Obecně je při návrhu složení žárovzdorných materiálů důležitý dvousložkového fázový diagram $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, který je uveden na Obr. 6. Při návrhu žárobetonů v kategorii hlinitokřemičitých výrobků je cílem maximalizovat obsah mullitu ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, krystalická forma), který je jediný stabilní při vysokých teplotách. Mullit vyniká svojí vysokou chemickou odolností, nízkou tepelnou roztažností, vysokou pevností a vysokým bodem tavení [5, 15].



Obr. 6: Binární fázový diagram $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [16]

1.1.3.1 Ostřiva

V žárobetonech, které mají odolávat vysokému tepelnému, chemickému a mechanickému namáhání, se používají velmi čisté suroviny minoritním obsahem znečišťujících oxidů. Tím se zužuje spektrum použitelných přírodních surovin a používají se zejména syntetická ostřiva. Jako ostřiva se v žárovzdorných materiálech používají při vysokých teplotách dilatačně stabilní suroviny [2]. U jednotlivých ostřiv je uvedený jejich typický obsah Al_2O_3 nebo SiO_2 .

A) Hutná ostřiva

Korund (96-99 % Al_2O_3)

V žárovzdorném průmyslu se používá syntetický elektrotavený korund nebo tzv. tabulární korund. Hnědý tavený korund se vyrábí kalcinací bauxitu s následným tavením v elektrické obloukové peci při teplotě 2200 °C. Bílý tavený korund se vyrábí z čistého oxidu hlinitého v elektrické obloukové peci při teplotách vyšších než

2000 °C. Díky své tvrdosti se používá tam, kde jsou agregáty namáhány silnými korozivními a abrazivními vlivy proudících materiálů a tavenin [17].

Bauxit (85 % Al_2O_3)

Jako bauxit je označována směs hydroxidů hliníku s příměsí minerálů železa. Bauxit slouží jako základní surovina pro výrobu hliníku, syntetického korundu, reaktivních oxidů hliníku, hlinitanového cementu, mimo oblast žárovzdorného průmyslu při krakování ropy, výrobě mazacích olejů, aj. Žárovzdorné materiály na bázi bauxitu se vyznačují výbornými mechanickými pevnostmi, odolností proti otěru a odolností proti korozi taveninami kovů a struskami. Vyznačuje se dodatečnou objemovou expanzí po výpalu. Jejich použití je pak především v oblasti hutnictví a cementářství (pánve, žárové hlavy, pojízdné mísiče, rotační pece) [2, 15].

Mullit (77-83 % Al_2O_3)

Mullit (obsah 65-75 % Al_2O_3) jako ostřívo je možné připravit různými technologiemi, nejčastěji se v žárovzdorné aplikaci využívá elektrotavený a sintrovaný mullit, dalšími technologiemi (chemicky čistší výsledný produkt, nicméně velmi vysoké ekonomické náklady pro průmyslové měřítko) jsou metoda sol-gel, precipitační metoda, hydrolyza, CVD metoda a sprejová pyrolýza.

Komerční sintrovaný mullit se vyrábí ze směsi jílových minerálů a bauxitu při teplotě 1500 °C. Mullit vyrobený tímto procesem je používán především pro žárovzdorné účely a pro pecní příslušenství. Jako negativní vlastnost lze spatřovat vyšší obsah nečistot. Obsah Al_2O_3 v sintrovaném mullitu se pohybuje nejčastěji do 77 %. Mullit vyrobený metodou tavení se nejčastěji připravuje roztavením surového materiálu v elektrické peci nad 2000 °C s následnou krystalizací mullitu během chlazení, s výsledným obsahem 83 % Al_2O_3 . [18, 19]

Andalusit (60 % Al_2O_3)

Andalusit je přírodní nesosilikát, který je jednou z polymorfních modifikací Al_2SiO_5 . Dalšími modifikacemi jsou sillimanit a kyanit. Tyto tři přírodní suroviny se často díky své vysoké žárovzdornosti používají v žárovzdorné keramice. Dalším benefitem je jejich chemická i tepelná stálost a stále mechanické vlastnosti za vysokých teplot.

Použití andalusitu jako primárního ostřiva pak konečným výrobkům dodává vysokou odolnost proti změnám teplot, proti korozi struskou, sklem a taveninami kovů. Výpalem přírodního andalusitu vzniká mullit, křemenné sklo a cristobalit. Atypickou vlastností andalusitu jsou pak jeho objemové změny při výpalu - u andalusit dochází k nárůstu objemu. Tohoto chování se pak využívá jako kompenzace smrštění výpalem. Finální výrobky s majoritním obsahem andalusitu se pak využívají v hutním průmyslu, ve sklářství, hliníkárenství či cementářství (výtokové kameny, žlaby, mezipánvové tvarovky, vyzdívky rotačních pecí) [2, 20].

Silimanit (60 % Al_2O_3)

Sillimanit patří do skupiny nesosilikátů stejně jako kyanit a andalusit. Na rozdíl od kyanitu, který se vyskytuje pouze v jemných frakcích, je využíván jako hrubozrnné ostřivo. Jeho využití v Evropě je však malé, ložiska se nachází především v Asii. Vyznačuje se objemovou expanzí při výpalu, a proto se používá jako korekční surovina pro kompenzaci délkových změn [21].

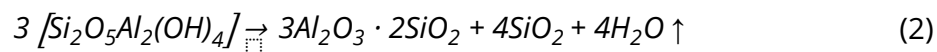
Kyanit (60 % Al_2O_3)

Patří do skupiny nesosilikátů jako výše zmíněný andalusit a silimanit. Jeho omezením je absence hrubých frakcí. Při tepelné expozici nad 1400 °C dochází k transformaci na mullit a oxid křemičitý, který může dále reagovat s volným oxidem hlinitým za vzniku sekundárního mullitu [22].

Šamotová ostřiva (35-42 % Al_2O_3)

Za šamotová ostřiva lze označit ostřiva vyráběná pálením žárovzdorných jílových surovin pro výrobu šamotu. Výpalem ztrácí výchozí surovina (jíl, jílovec) chemicky vázanou vodu a organické látky a získává vyšší mechanické pevnosti. Výpalem vzniká pálený lupek. Podle požadované kvality se lupky vypalují v milířích, šachtových, tunelových nebo v rotačních pecích při teplotách 1150 až 1500 °C.

Fázové složení pálených lupků lze odvodit podle rozkladu jílových minerálů probíhajících za vysokých teplot. Jako základní lze považovat rozklad kaolinitu uvedený v rovnici č. 2.



Teoreticky vzniká v páleném produktu 64 % mullitu a 36 % cristobalitu. Nicméně průběh reakcí, které nastávají před samotným rozkladem kaolinitu a také následné reakce jsou složitější. Ve skutečném lupku je složení ovlivněno akcesorickými nečistotami (slídy, živce), minoritním obsahem dalších jílových minerálů (illit, montmorillonit, chlorit) a alkáliemi – na úkor cristobalitu vzniká vyšší podíl amorfni fáze oxidu křemičitého a dochází také k dřívější tvorbě mullitu [2, 5].

Pálený kaolín (37-42 % Al₂O₃)

Výchozí surovinou pro výrobu je kaolín, který je možné charakterizovat jako horninu třetihorního původu s vysokým obsahem kaolinitu, illitu a montmorillonitu. Pálený kaolín vzniká výpalem plavených kaolínů obdobně jako šamotová ostřiva. Vyznačuje se vyšší čistotou a typickou bílou barvou, díky čemuž se používá jako ostřivo v keramických hmotách a glazurách [2].

Křemenné sklo (99 % SiO₂)

Křemenné sklo se získává roztavením vysoce čistých křemenných písků v elektrické obloukové peci při teplotě vyšší než 1700 °C. Po ochlazení taveniny vzniká amorfni modifikace křemene – křemenné sklo, které se vyznačuje vysokou chemickou čistotou. Obsah SiO₂ je vyšší než 99,4 %. Konečný produkt, křemenné sklo, obsahuje velké množství uzavřených pórů, ale není nasákové ani propustné pro plyny. Žárovzdorné materiály na bázi křemenného skla se vyznačují dobrou korozní odolností a odolností proti změnám teplot, a proto se nejčastěji využívají v cyklicky namáhaných agregátech. Díky vysoké čistotě pak tyto materiály nacházejí uplatnění ve sklářství či koksárenství [2].

B) Lehčená ostřiva

Cílem jejich použití je snížení objemové hmotnosti výrobku kdy v receptuře nahrazují hutná ostřiva a způsobují tak vylehčení výrobku.

Expandovaný perlit

Perlit je hornina vulkanického původu. Mineralogicky se jedná o amorfni křemičitan hlinitý. Vyznačuje se vysokým obsahem alkalických oxidů a nízkým obsahem oxidu

železitého a titaničitého. Technologickou úpravou při teplotách 900-1300 °C expanduje 5 až 10krát na produkt expandovaný perlit ve formě kuliček. Výsledný produkt je vysoce pórovitý, má nízkou objemovou hmotnost (30-150 kg·m⁻³) a nízký koeficient tepelné vodivosti [2, 23].

Keramzit a popílky

Z pohledu aplikace v žáromateriálech je keramzit méně kvalitní lehčené ostřivo s teplotou použití do 1150 °C. Obdobně lze charakterizovat i sbalkované nízkoteplotní popílky [24].

Křemelina

Křemelina ve zpevněné formě je označovaná jako diatomit. Tvořená je schránkami rozsivek různého stupně zpevnění. Jej použití je zejména v lehčený tvarových výrobcích [2].

Mikrosféry

Mikrosféry vznikají při vysokoteplotním spalování uhlí. V žárovzdorné aplikaci se využívá jejich příznivého složení, které odpovídá šamotovým výrobkům - obsahují okolo 37 % Al₂O₃, 55 % SiO₂, Fe₂O₃ 3 %. Jedná se o duté kulovité částce o velikosti 5 až 350 μm s tloušťkou stěny 0,2 až 3 μm. Objemová hmotnost se pohybuje v rozmezí 200 – 400 kg·m⁻³ [25].

Kuličkový korund

Pro vysoce teplotně namáhané izolační žárobetony se používá tzv. kuličkový korund. Výroba probíhá z reaktivních oxidů hlinitých, které jsou roztaveny v elektrické peci. Tavenina je následně vyfukována speciální tryskou. Vznikají tak duté korundové kuličky, které se vyznačují vysokou pevností a objemovou stabilitou do teplot až 1700 °C (schopnost izolovat se při těchto teplotách snižuje) [2].

1.1.4 Pojiva

Při výrobě netvarových žáromateriálů se používají různé druhy pojiv. Obecně se dají rozdělit do čtyř kategorií podle typu použité vazby:

- hydraulická – cementy, hydratovatelné oxidy hlinité,

reaktivnější. Z hlediska mineralogického se jedná o směs, kde majoritními složkami jsou monokalciumaluminát CA, dodekalkciumheptaaluminát $C_{12}A_7$, kalciumdialuminát CA_2 a gehlenit C_2AS . Z pohledu chemického, hlinitanové cementy obsahují 37,5-82 % Al_2O_3 [28]. Obsah Al_2O_3 charakterizuje jejich žárovzdornost, která s rostoucím obsahem také roste [2, 5]. Typicky je toto také možné vidět na komerčně dostupných hlinitanových cementech, pro ilustraci vybráno portfolio společnosti Imerys viz Tab. 2.

Tab. 2: Chemické složení a žárovzdornost hlinitanových cementů výrobce Imerys [29]

	Ciment fondu	Secar 51	Secar 71	Secar 80
Al_2O_3 [%]	37,5 - 41,5	50,8 - 54,2	68,7 - 70,5	79,5 - 82,0
CaO [%]	36,5 - 39,5	35,9 - 38,9	28,5 - 30,5	16,2 - 17,8
SiO_2 [%]	2,5 - 5,0	4,0 - 5,5	0,2 - 0,6	0,35
Fe_2O_3 [%]	14,0 - 18,0	1,0 - 2,2	0,1 - 0,3	0,2
MgO [%]	< 1,5	< 1,0	< 0,5	< 0,5
Žárovzdornost [°C]	1270-1290	1430-1450	1590-1620	1770-1810

Po smíchání hlinitanového cementu s vodou (hydrataci) dochází k tuhnutí a tvrdnutí v důsledku hydraulické reakce. Hydrataci hlinitanového cementu dochází ke vzniku hydrátů, které poskytují výrobku vysoké pevnosti před samotným výpalem. Při výpalu pak dochází k dehydrataci hydrátů za současného vzniku porozity. Tyto pochody se pak mohou projevat vznikem mikrotrhlin až vlasových trhlin. Během dehydratace a s postupným zánikem hydrátů také dochází k postupnému poklesu mechanických vlastností do teploty 1000 °C – pro zajištění vzniku keramické vazby slinováním musí být výpal prováděn nad teplotu 1100 °C. Limitem použití hlinitanového cementu je jeho vysoký obsah oxidu vápenatého CaO, který při výpalu reaguje s dalšími oxidy a tvoří nízkotavitelné fáze. Vznikají také nízkotavitelná eutektika, která zůstávají v keramickém střepu ve formě skelné fáze, díky čemuž je snížena žárovzdornost, únosnost v žaru a korozní odolnost celého systému [28, 30].

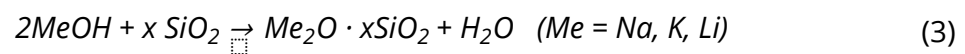
1.1.4.2 Vodní sklo

Obecně se jedná o alkalické křemičitany s variabilním stechiometrickým poměrem $\text{Me}_2\text{O}:\text{SiO}_2$. Podle použitého alkalického kovu můžeme vodní skla rozdělit na:

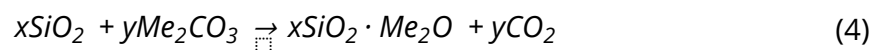
- sodná,
- draselná,
- lithná.

Vstupní suroviny pro výrobu vodního skla jsou vysoce čisté křemičité písky, alkalické uhličitany, voda a energie. Existují dva procesy výroby vodního skla [31].

Hydrotermální proces spočívá v přípravě alkalického skla a jeho následného rozpuštění ve vodě na roztok, kdy výsledným produktem je tzv. tekuté vodní sklo. Během procesu dochází k reakci oxidu křemičitého (sklářského písku) a hydroxidu sodného nebo draselného. Tento proces je prováděn v autoklávu, který je navržen na vysoce alkalické prostředí, jelikož pH výsledného produktu se pohybuje mezi hodnotou 11-12. Průběh lze zapsat rovnicí č. 3.



Tavící proces spočívá v roztavení křemičitého písku za použití taviv, která snižují teplotu tavení SiO_2 ($T_t > 1800 \text{ }^\circ\text{C}$). Jako tavivo se používá uhličitán sodný nebo draselný. Proces se provádí při teplotě 1400-1600 $^\circ\text{C}$ a obecně jej lze zapsat rovnicí č. 4.



Tavenina se následně prudce zchladí a dochází k rekrystalizaci. Výsledkem procesu je pevná alkalicko-křemičitá frita s molárním poměrem 0,5 – 4. Pro získání tekutého vodního skla následuje proces autoklávování při tlaku 0,6 MPa. Získaný roztok vodního skla je poté upravován různými technikami, např. filtrací, odstředováním nebo dekantací, za účelem další úpravy výsledných vlastností vodního skla [31].

Alkalicko-křemičitá frita, označována také jako tzv. suché vodní sklo, se v žáromateriálech používá při výrobě suchých malt, tmelů a speciálních hmot jako pojivo, nejčastěji s obsahem urychlovače tvrdnutí (tvrdidla).

Tekutá vodní skla se v žárovzdorném průmyslu používají pro připravené hmoty, zejména žárovzdorné tmely určené pro lepení vyzdívek kamen, kotlů a dalších teplotně namáhaných vyzdívek. Široké využití nachází také ve slévárenství a také jako součást protipožárních nátěrů a nehořlavých materiálů ve stavebnictví.

Vodní skla je možné také rozlišovat podle jejich silikátového modulu M_s . Modul je získán z molárního poměru $\text{SiO}_2:\text{Me}_2\text{O}$. Komerčně dostupné produkty vykazují silikátový modul v rozmezí 2,2 – 3,3. Kromě modulu je pro vodní skla také určující jejich hustota, která je úzce spojena s koncentrací a složením vodního skla. S hustotou je také spojená viskozita, kterou také ovlivňuje teplota a silikátový modul [31].

1.1.4.3 Hydratovatelný oxid hlinitý

Obecně se jedná o tzv. přechodné fáze oxidu hlinitého (*transition aluminas*). Výroba probíhá rychlou kalcinací gibbsitu ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$) nebo boehmitu ($\beta\text{-AlO(OH)}$) za vzniku metastabilních fází označovaných jako $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$. Během hydratace z roztoku vzniká tenká vrstva gelu [32]. Následně dochází k částečné krystalizaci minoritního podílu boehmitu a majoritnímu podílu bayeritu. Hlavní část je tvořena gelovou fází boehmitu nebo pseudo-boehmitu (slabě vykrytalizovaný boehmit), a amorfního gelu v celkovém objemu až 60 % z celkových hydratovaných fází, v závislosti na teplotě a pH roztoku, při které hydratace probíhá [33, 34].

Obsah pojiva na bázi hydratovatelného oxidu hlinitého se v netvarových žáromateriálech doporučuje mezi 3–7 %. Po zamíchání vykazuje materiál tixotropním vlastnosti. Výrobky mohou dosahovat pevnosti v tlaku až 50 MPa. Jako důležitá je popisována teplota, při které probíhá míchání hmoty 18-38 °C. Překročení tohoto rozmezí má za následek prakticky okamžité zatuhnutí. Při zpracování jsou tyto materiály také náročné na delší dobu míchání. Literatura popisuje významné snížení mechanických pevností v rozmezí teplot 300-1000 °C, které je způsobeno rozkladem hydrátů [35]. Jako bezcementové pojivo se používá v žáromateriálech určených pro aplikace v ocelářském průmyslu. V porovnání s hlinitanovým cementem vykazují žárobetony na bázi hydratovatelného oxidu hlinitého vyšší

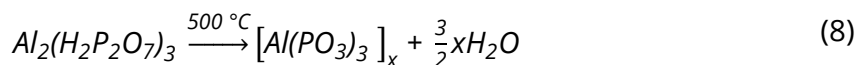
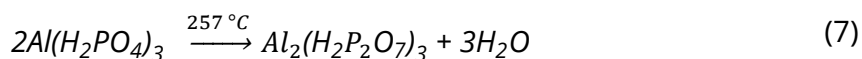
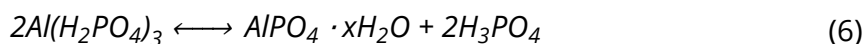
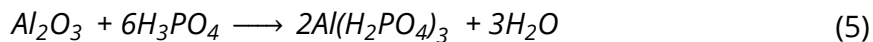
žárovzdornost a korozní odolnost, zejména v systémech se SiO₂ a MgO. Komerčně je v žáromateriálech nejpoužívanějším zástupcem Alfabond [2, 36].

1.1.4.4 Fosfátová vazba

Použití fosfátové vazby má v žáromateriálech své velké zastoupení. Obecně se pro vytvoření fosfátové vazby používá kyselina fosforečná nebo fosforečnan v reakci s oxidy. Podle charakteru reakce s fosfáty je možné oxidy rozdělit do několika skupin:

- pojivové vlastnosti se získají při teplotě 20 °C (Fe₂O₃, Mn₂O₃, FeO, CuO),
- pojivové vlastnosti se získají při ohřevu na teplotu 100-400 °C (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, MnO₂),
- reakce probíhá bouřlivě (CaO, SrO, BaO, MgO) [5, 37].

V žárovzdorných materiálech jsou nejběžnějšími fosfátovými pojivy sloučeniny v systému Al₂O₃-H₃PO₄. Zjednodušeně se využívá interakce mezi částicemi ostřiv s obsahem Al₂O₃ a kyselinou fosforečnou. Obecně lze tuto reakci zapsat následovně pomocí rovnic č. 5, 6, 7 a 8.



Podle rovnice č. 5 vzniká orthofosfát hlinitý Al(H₂PO₄)₃, který je rozpustný ve vodě a jeho povaha je velmi lepivá a viskózní. Je také považován za prekurzor pro vznik vazeb, které udávají pevnost ve fosfátové keramice. Zpomalením nebo zastavením podle uvedené rovnice č. 6 bylo experimentálně prokázáno [37], že je možné tyto směsi ve formě Al(H₂PO₄)₃·3H₂O uchovávat a použít jako prekurzor pro vznik metafosforečnanu hlinitého Al(PO₃)₃ při zvýšené teplotě jako je popsáno rovnicemi č. 7 a č. 8. Při zvýšené teplotě pak Al(H₂PO₄)₃·3H₂O následně reaguje se

zbývajícími zrny oxidu hlinitého na povrchu zrn, kde výsledným produktem je berlinit AlPO_4 podle rovnice č. 9:



Vzniklý fosforečnan hlinitý AlPO_4 se vyznačuje podobnými fázovými přeměnami jako u SiO_2 (tři polymorfní fáze - berlinit jako křemenný AlPO_4 , tridymitový AlPO_4 a cristobalitový AlPO_4). Při zahřívání je AlPO_4 stabilní do teploty 1760 °C, nad tuto teplotu následuje rozklad na Al_2O_3 při vypařování P_2O_5 [38].

1.1.4.5 Uhlíková vazba

Výrobky s uhlíkovou vazbou se nejčastěji používají ve skupině bazických materiálů složených z magnezie, dolomitu, ale také vysocehlinité, zejména s použitím bauxitu [39].

Jedná se o speciální žárovzdorné výrobky, jejichž hlavní složkou je uhlík – nejméně 60 %. Podle normy ČSN EN ISO 10081-4 se rozlišují 4 skupiny těchto výrobků – C60/M, C90, C95 a C99 [40]. Výrobky na bázi uhlíku vynikají velmi vysokou žárovzdorností, nesmáčivostí k silikátovým taveninám, z čehož plyne vysoká odolnost proti korozi. Tyto výrobky jsou v redukčních podmínkách použitelné do nejvyšších teplot, na rozdíl od běžných žáromateriálů – ty nejkvalitnější je možné použít až do 2500 °C. Nevýhodou je velmi snadná oxidovatelnost při teplotách nad 500 °C, nižší pevnost a také nízká objemová hmotnost. V praxi se tyto výrobky označují jako grafitové, karbonové nebo tuhové [39].

Výrobky jsou nejčastěji pojené pryskyřicemi, na které jsou kladeny vysoké požadavky na koncentraci potenciálně karcinogenní složek jako jsou polycyklické aromatické uhlovodíky (limitním prahem je 50 ppm, stanoveným EU dle 1999/833/EC [41]). Syntetické fenolické pryskyřice používané v žáromateriálech jsou:

- novolakové prášky s/bez hexaminu,
- novolakové kapaliny,
- tavené novolaky,
- vodné rezoly,

- rozpouštědlové rezoly.

Novolaky jsou produkty polykondenzace fenolu s nedostatkem formaldehydu, které lze vytvrdit teprve po přidání formaldehydu nebo jiného vytvrzovacího činidla v množství, které zajistí ekvimolární poměr obou výchozích složek reakční směsi. K jejich kondenzaci a vytvrzení se používá například hexametyléntetramín neboli hexín. Novolaky jsou tuhé, ale rozpustné v různých organických rozpouštědlech, nejčastěji se používá ethylenglykol a furfurylalkohol.

Rezoly jsou produkty polykondenzace fenolu s přebytkem formaldehydu, které působením tepla nebo kyselin mohou být převedeny na nerozpustnou a netavitelnou hmotu zvanou rezit [39].

Vývoj v průmyslové aplikaci směřuje k produktům jako je ekologicky přívětivá pryskyřice. Jeden z největších výrobců žáromateriálů v Evropě Seven Refractories hledá alternativní způsoby, jak získat vhodné pojivo s ohledem na garanci co nejnižší koncentraci potenciálně karcinogenní složek jako jsou polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU) [42].

Grafitové netvarové výrobky se vyrábějí pro aplikaci v monolitech, kdy materiál je dodáván v sypké formě a na místě je aplikován dusáním nebo vibrací. Následuje proces vytvrzování při náběhu agregátu. Tohoto principu je využíváno při procesech oprav v oblasti vysokých pecí až po aplikaci v mezipánvích. V současné praxi se jedná o tzv. ucpávkové hmoty, ve kterých se jako pojivo používají práškové novolaky. Nejčastěji se pryskyřice používají v bazických výrobcích, zejména v systémech MgO-C a Al₂O₃-MgO-C [39].

1.1.4.6 Koloidní vazba

Koloidní roztoky patří do skupiny disperzí. Disperzní systémy obsahují nejméně dvě fáze, kdy minimálně jedna fáze je rozptýlena ve druhé. Disperzní prostředí je spojitá fáze, ve které je rozptýlena nespojitá fáze, která se označuje jako disperzní podíl. Disperzní systémy charakterizujeme podle počtu fází, velikosti částic a podle skupenství disperzního podílu a disperzního prostředí [43].

Koloidní roztok je možné definovat jako disperzní systém, který je tvořen disperzním podílem pevných částic o velikosti 1-1000 nm v kapalném disperzním prostředí, tyto roztoky se označují jako soly. Pokud je disperzním prostředí voda, jako stabilní disperzi pevných koloidních částic je možné použít název hydrosol. Důležitý je pojem stabilní, jelikož koloidní systémy mají tendenci podléhat neustálému srážení vlivem Brownova pohybu [44]. Vlivem toho dochází k jejich nahodilému shlukování, kde na jednotlivé částice působí van der Waalsovy přitažlivé síly a dochází tak ke vzniku agregátů například flokulací nebo koagulací. Aby bylo zabráněno nestabilitě koloidního roztoku, používají se stabilizační metody, které jsou schopny zajistit stabilitu systému. Dvěma základními principy (znázornění viz Obr. 8) jsou:

- elektrostatická stabilizace – aplikace opačného náboje, než je na povrchu zrna, nejčastěji úpravou pH,
- stérická stabilizace – aplikace řetězce polymeru na povrch zrna formou adsorpce [43, 44].

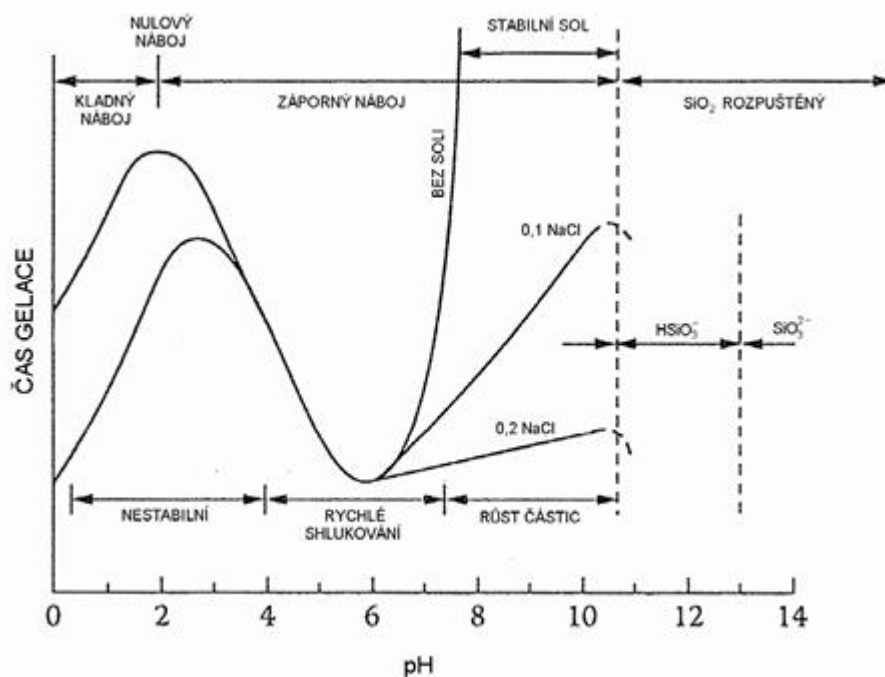


Obr. 8: Elektrostatická stabilizace (vlevo) a stérická stabilizace částic (vpravo) [45]

Stabilita koloidních systémů je popsána DLVO teorií (autoři Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek), která popisuje energetickou bariéru založenou na odpudivé síle stejně nabitých povrchů [46]. Ta brání tomu, aby se dvě částice k sobě přiblížily a držely pospolu pokud mají tepelnou energii nižší než vykazuje bariéra. V případě, že mají tepelnou energii vyšší, dojde k překonání bariéry a spojení částic. Tato teorie spojuje dohromady principy odpudivých elektrostatických sil a přitažlivých van der Waalsových sil [44-46].

Stabilitu koloidního roztoku a potenciál k jeho destabilizaci je možné kategorizovat podle pH na příkladu křemičitého solu na Obr. 9. Jako důležitý a výchozí bod je $\text{pH} = 2$. Při této hodnotě pH jsou křemičité soly nejstabilnější, jelikož v tomto bodě se vyskytuje také izoelektrický bod, tudíž je schopnost tvořit agregáty nejnižší.

Při pH = 6 mají křemičité soly velmi malou stabilitu a vykazují náchylnost k rychlému shlukování částic. Rychlost iniciace klesá s rostoucím pH, protože náchylnost k shlukování mezi částicemi klesá vlivem zvýšení povrchového náboje. Při pH vyšším než 7 vykazují křemičité soly významný povrchový náboj, který zapříčiňuje tvorbu větších částic bez významné aglomerace nebo gelace [47].



Obr. 9: Vliv pH na stabilitu koloidního křemičitého roztoku [47]

Nejčastěji používaným koloidním roztokem v žárovzdorné keramice je koloidní oxid křemičitý, nebo v literatuře také často označovaný jako koloidní silika či křemičitý sol [2, 47]. **Koloidní silika** je vodní disperze nanočástic amorfního oxidu křemičitého. Existuje několik desítek druhů komerční koloidní siliky, které se nejčastěji rozdělují podle:

- velikosti částic,
- obsahu oxidu křemičitého,
- formy stabilizace [48, 49].

Velikost částic těchto disperzí se pohybuje od 5 do 100 nm, obsah sušiny v roztocích se pohybuje od 7 do 50 %. Čím nižší je průměr částic, tím nižší je koncentrace roztoku

a naopak. Roztoky s nižší koncentrací jsou průhledné, se zvyšující se koncentrací se stávají mléčně zakalené.

Koloidní silika se používá v mnoha aplikacích různých průmyslových odvětví jako jsou hutnictví, elektronika, papírenský průmysl, textilní průmysl, nátěrové hmoty, keramický a sklářský průmysl, výroba betonů, výroba katalyzátorů, plastické hmoty v potravinářském i zdravotnickém průmyslu [46-49]. Koloidní silika je na trhu dostupná od mnoha výrobců pod komerčními názvy Köstrosol, Levasil, Lithosol, Nyacol, Tosil aj.

Koloidní alumina je nejčastěji používané označení pro stabilní koloidní roztok částic boehmitu $AlOOH$. Oproti koloidní silice je méně stabilní [50]. Koloidní alumina je v komerčním sektor téměř nedostupná. Alternativou mohou být směsi odpovídající teoretickým cílovým složením pro výpalu mullitu nebo Mg-Al spinelu. Jejich využitím se začali autoři [51, 52] zabývat intenzivněji v posledních letech. Negativem je však náročná příprava a absence komerčních produktů a s tím související vysoká cena pro reálné aplikace.

V předkládané disertační práci je s ohledem na stabilitu koloidních systémů vybrána jako základní stabilní disperze koloidní oxid křemičitý, označovaný jako koloidní silika, případně křemičitý sol. Z pohledu výroby se jedná o komerční výrobky s deklarovanou stabilizací a velikostí částic SiO_2 .

Vlastnosti koloidního SiO_2

U koloidní siliky jsou sledovány důležité parametry:

- velikost a tvar částic, měrný povrch,
- koncentrace SiO_2 a obsah sušiny,
- hustota koloidního roztoku,
- hodnota pH.

Velikost částic je možné stanovit měřením velikosti částic pomocí dynamického rozptylu světla (foton-korelační spektroskopie na principu měření Brownova pohybu, jehož rychlost závisí na velikosti částic). Z měření velikosti částic je také možné odvodit měrný povrch se kterým úzce souvisí reaktivita koloidního roztoku.

Čím je nižší velikost částic, tím se zvětšuje měrný povrch a tím i reaktivita koloidního roztoku. Velikost částic komerčně dostupných koloidních silik se pohybuje mezi 5 až 100 nm s měrným povrchem v rozmezí 50 až 520 m²g⁻¹.

Tvar částic je možné ověřit například pomocí rastrovací nebo skenovací elektronové mikroskopie. Částice amorfního oxidu křemičitého získané vysušením koloidního roztoku mají kulovitý tvar.

Obsah sušiny se stanoví vážkovou analýzou odstraněním vody při zvýšené teploty. Komerčně dostupné koloidní siliky obsahují 15-50 % sušiny.

Hodnota pH se stanoví pomocí pH-metru potenciometrickým měřením. U komerčně dostupných koloidních silik je hodnota pH nejčastěji v rozmezí 9 – 11 (pro koloidní siliky stabilizované kationty alkalických kovů (Na⁺, K⁺) nebo amoniovým kationtem (NH₄⁺). Alternativně mohou být koloidní siliky modifikované například hliníkem, výsledné pH pak může být kyselé nebo neutrální [43, 47, 53, 54].

1.1.5 Mikroplniva

Jedná se o suroviny, které se vyznačují velikostí částic do 1 μm. Jejich použití v žárobetonu vede ke zlepšení křivky zrnitosti a tím pádem ke zlepšení zpracovatelnosti a hutnosti finálního výrobku [2]

1.1.5.1 Reaktivní oxid hlinitý

Výroba reaktivních oxidů hlinitých vychází z hydroxidu hlinitého ve formě gibbsitu (γ -Al(OH)₃) nebo hydrátu oxidu hlinitého ve formě boehmitu (γ -AlO(OH)). Výroba probíhá v rotační peci kalcinací (γ -Al(OH)₃) při teplotě 500 °C za vzniku γ -Al₂O₃. Reaktivní oxidy hlinité jsou velmi jemně mleté a podle distribuce částic rozlišujeme monomodální, bimodální nebo multimodální. Díky svému vysokému měrnému povrchu a vysoké pórovitosti vstupují jednoduše do reakcí a podílí se na tvorbě keramické vazby při výpalu [55].

1.1.5.2 Kalcinovaný oxid hlinitý

Kalcinovaný oxid hlinitý vzniká výpalem boehmitu (γ -AlO(OH)) při 1200-1250 °C. Teplota použitá při výpalu závisí na požadovaném stupni kalcinace, který koreluje

s obsahem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ v materiálu. S rostoucí teplotou je také spojená rostoucí velikost krystalů $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [56].

1.1.5.3 Mikrosilika

Mikrosilika, taktéž označována jako křemičitý úlet, vzniká při hutních procesech z plynné fáze jako vedlejší produkt. Podle typu vyráběné slitiny se produkují různě kvalitní mikrosiliky s proměnným chemickým složením a fyzikálními parametry. Výsledkem jsou kulovité částice amorfního oxidu křemičitého v průměru okolo 0,20 μm . Vyznačuje se vysokým měrným povrchem. Obecně se používá v tixotropních hmotách. Vyznačuje se vyšším rozptylem velikosti částic, díky tomu je pozitivně zvýšena hutnost a také zpracovatelnost žárobetonu [57].

Mikrosilika v žárobetonech částečně reaguje s CAC a vodou, následně vznikají hydráty ve formě fází C-A-S-H, které se výpalem transformují na CAS_2 a cristobalit nebo křemen podle teploty výpalu. Z toho důvodu je v žárobetonech LCC a ULCC její použití omezeno, CAS_2 totiž patří mezi nízkotavitelné sloučeniny v ternární soustavě $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Reakcí v soustavě s Al_2O_3 vede k tvorbě mullitu [58].

1.1.5.4 Tabulární korund

Tabulární korund plně slinutý a vysoce tepelně stabilní materiál s vyvinutou krystalovou strukturou α -korundu. Jeho pojmenování je odvozeno od typických 50-400 μm velkých plochých krystalů α -korundu, které jsou viditelné na lomu povrchů. Obsah α -korundu nejčastěji přesahuje 99 %. Výroba probíhá z výchozí suroviny bauxitu Bayerovým procesem, po kterém se následně mele v kulovém mlýnu. Následně je prášek přetvářen na granule diskovým granulátorem za pomoci vody, po kterém následuje proces sušení. Zrna se po vysušení vypalují v šachtové peci na teplotu 1900-1950 $^{\circ}\text{C}$, tedy těsně pod teplotu tání α -korundu 2050 $^{\circ}\text{C}$. Výsledkem je vysoce slinutý produkt s nízkou nasákavostí. Problematický může být obsah Na_2O , který je do materiálu vnesen při Bayerově procesu a tvoří β -korund $\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, jenž může snižovat žárové vlastnosti [56].

1.1.5.5 Křemičitý písek

Vysoce čistý sklářský písek SiO_2 se používá v méně jakostních žároodolných betonech jako jemnozrnná složka. Největším dodavatelem sklářských písků pro žárovzdorné aplikace je Sklopísek Střeleč [2].

1.1.6 Přísady

S rozvojem LCC, ULCC a NCC se v oblasti žárobetonů rozšířilo portfolio chemických aditiv pro úpravu konzistence a doby tuhnutí.

1.1.6.1 Plastifikační přísady

Plastifikační přísady snižují povrchové napětí vody, čímž dochází ke zvýšení smáčecí schopnosti vody. Dochází tak ke zlepšení zpracovatelnosti betonové směsi. Použitím plastifikační přísady snižujeme množství záměsové vody při zachování konzistence. Tím dojde k dosažení vyšší pevnosti betonu. Mezi nejvíce používané plastifikační přísady patří fosfáty, polyakryláty a polykarboxyláty [10].

1.1.6.2 Urychlovače tuhnutí a tvrdnutí

Urychlovače tuhnutí a tvrdnutí jsou organické nebo anorganické látky, které výrazně urychlují chemicky nebo fyzikálně – chemicky hydratační proces. Obvykle také urychlují vývin hydratačního tepla cementu, zvyšují počáteční pevnosti směsi, zkracují dobu okamžiku počátku tuhnutí směsi, popřípadě zvyšují konečné pevnosti cementových směsí. Podobný efekt mají také sloučeniny obsahující lithium, jako například oxid lithný Li_2CO_3 nebo lithium citrát. Význačný urychlovací efekt na hydrataci hlinitanových cementů je docílen také přítomností OH^- iontu ve formě alkalických hydroxidů [2, 26].

1.1.6.3 Zpomalovače tuhnutí a tvrdnutí

Cílem zpomalovačů tuhnutí a tvrdnutí je omezit rozpouštění iontů Ca^{2+} v roztoku. Tím je možné snížit rychlost hydratace na povrchu cementových zrn. Používají se organické sloučeniny, zejména mono nebo oligosacharidy, které mohou být efektivní i při nízkém dávkování, např. celulóza, škrob. Zpomalení hydratace je možné také vyvolat snížením pH cementové pasty, např. kyselina citronová, kyselina glukonová, kyselina boritá, kyselina vinná [10, 15].

1.2 Metoda sol-gel

Jak bylo popsáno v předchozích kapitolách, trendem v přípravě žáromateriálů je rozšířenou v poslední době je metoda sol-gel. Z odborných publikací vyplývá, že je možné použitím metody sol-gel dosáhnout zkrácení doby sušení i zrychlení technologické doby při výrobě prefabrikátů [59, 60]. Dalším zmiňovaným benefitem této metody je zvýšení užitných vlastností, konkrétně odolnosti proti korozi a abrazi a zlepšení žárových parametrů z důvodu nižšího obsahu Ca^{2+} iontů na rozdíl od hlinitanového cementu [15].

V oblasti výroby žárovzdorných materiálů se práce zabývající se pojivovým systémem sol-gel využívají zejména koloidní oxid hlinitý nebo oxid křemičitý. Podle odborné literatury jsou koloidní roztoky úspěšně použitelné jak pro přípravu hutných litých produktů, tak i pro přípravu lehčených (izolačních) materiálů vyráběných tradičními technologiemi nebo napěňováním. Pro žárovzdorné materiály se nejčastěji používá koloidní roztok SiO_2 (koloidní silika, křemičitý sol), protože vysokoteplotní reakcí s materiálem na bázi oxidu hlinitého vzniká mullit. Navíc, nanočástice SiO_2 obsažené v koloidním roztoku povrchově reagují s reaktivními oxidy hlinitými při nižších teplotách než ve směsích bez koloidních částic [15, 56, 59]. Stabilizované křemičité soly jsou nabízeny pod např. obchodními značkami Levasil, Lithosol, Köstrosol, Bindzil, Nyacol.

1.2.1 Křemičité soly

1.2.1.1 Výroba křemičitých solů

Základní surovinou pro výrobu KS je nejčastěji sodné vodní sklo s molárním poměrem $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 3,2 a pH alespoň 11 (je možné použití jakéhokoli alkalického křemičitanu). Následně se vodní sklo se naředí vodou na koncentraci 5-7 % SiO_2 . Zředěný roztok křemičitanu sodného se průchodem přes deionizační kolonu s náplní katexu v H^+ cyklu dealkalizuje a vzniká kyselý sol oxidu křemičitého s hodnotou pH 2 až 5. Tento kyselý sol je nutné stabilizovat pomocí sodného vodního skla, příp. hydroxidem sodným na hodnotu pH 9 až 12. Po úpravě pH se sol oxidu křemičitého zahušťuje odpařováním vody v atmosférických či vakuových odparkách, kdy se zároveň přidává kyselý sol oxidu křemičitého, čímž se zároveň řídí velikost částic. Ke zvýšení koncentrace solu oxidu křemičitého se také v dnešní době velmi často využívá způsob membránové separace, jako je ultrafiltrace nebo mikrofiltrace. Zahušťování se ukončí při požadované koncentraci oxidu křemičitého [31, 43].

V současnosti se také při výrobě koloidní siliky používají různé druhy katalyzátorů (kulovité, válečky různých velikostí s vyšším měrným povrchem), které selektivně působí na formu a tvar micel. Zbytky katalyzátorů se odstraňují na kaskádovém filtru, který sestává z různých velikostí pláten, které zachytí různě velké mechanické nečistoty. Takto upravený roztok má poměrně nízkou koncentraci oxidu křemičitého, a proto je dále zpracováván na tzv. ultrafiltrech, které dokáží oddělit nežádoucí kationty, případně vytvářet soustavy micel o vhodné velikosti potřebné pro jednotlivé druhy požadovaných výrobků. Jedná se o složitý proces, kde klíčovou úlohu hraje kvalita membrány, která odděluje oxid křemičitý se zbytkem roztoku. Filtrace se realizuje při vysokých tlacích ve speciálních zařízeních, které se u jednotlivých výrobců liší. Po ultrafiltraci probíhá konečná úprava koloidního oxidu křemičitého s cílem zajistit jeho vysokou stabilitu [31]. Micely koloidního oxidu křemičitého mají většinou negativně nabitý povrch, a proto jsou nejzákladnějšími stabilizačními přísadami kationty, nejčastěji Na^+ ionty, dále je možné použití K^+ , Li^+

nebo NH_4^+ iontů, případně sloučenin organických látek. Takto stabilizované siliky jsou alkalické. Koloidní silika s neutrálním, případně kyselým pH je povrchově modifikována a tím i stabilizována oxidem hlinitým. Výjimečně mohou mít micely kladně nabitý povrch, který je stabilizován chloridovými anionty. Koloidní roztoky SiO_2 je často nutné preventivně chránit před mikroorganismy ve vodném prostředí pomocí přísad biocidů. Pro potřeby využití koloidní siliky při nízkých teplotách se používají nemrznoucí aditiva jako například monoethylenglykol, diethylenglykol a polyethylenglykol [31, 43, 53, 54].

1.2.1.2 Současný stav poznání v aplikaci metody sol-gel v žárovzdorných materiálech

Křemičité soly lze použít ve tvarových i netvarových žárovzdorných materiálech. Plní funkci záměsové tekutiny, a především pojivové vazby, kdy je využito tzv. sol-gel metody. Částice stabilizovaného solu se po dodání určitého impulsu nebo i samovolně začnou shlukovat a vytvoří prostorovou strukturu – gel. Výše uvedeným impulsem je např. změna pH, změna koncentrace pevných částic, organických přísad nebo změna teploty. Na hodnotě pH také závisí, zda se tvoří dlouhé řetězce ($\text{pH} < 7$), nebo shluky ($\text{pH} > 7$). Během gelace nárůstá viskozita a ve finální fázi roste viskozita skokově. Doba gelace je důležitým parametrem u netvarových materiálů, kde je nutné zajistit zpracovatelnost po určitou dobu. Doba gelace by ale neměla být příliš dlouhá kvůli zatuhnutí a v případě prefabrikátů kvůli obrátkovosti forem [15, 19, 61]. Následným vysušením vzniklého gelu vzniká tzv. xerogel. Při sušení dochází ke vzniku napětí na stěnách pórů vlivem kapilárních sil, což může mít za následek tvorbu trhlin. Další tepelná expozice udává vlastnosti finálního produktu. Jako jedna z nevýhod je popisována citlivost k čistotě vstupních surovin, vyšší obsah nečistot může způsobit urychlení gelace nebo naopak její zpomalení nebo až zastavení [62].

Jednou z možností aplikace metody sol-gel je ve sklářském dinasu. Nevřivová a kol. [63] použili jako gelační činidlo dusičnan vápenatý, který v dinasu slouží jako mineralizátor. Jelikož gelace probíhala prakticky okamžitě, je popsáno použití polykarboxylátetheru jako ochranného koloidu pro zpomalení gelace. Byly použity

křemičité soly s různou koncentrací a obsahem částic, přičemž nebyl prokázán vliv velikosti částic velikosti částic na charakteristiky produktu. Jako pozitivní se projevilo použití křemičitého solu s vyšší koncentrací, díky tomu došlo ke snížení zdánlivé pórovitosti a zvýšení mechanických vlastností. Důležitým poznatkem je také pozitivní vliv přítomnosti křemičitého solu jako zdroje SiO_2 v řádu nanometrů, který napomáhá ke zvýšení obsahu tridymitu v dinasovém výrobku.

Literatura se více zabývá využitím metody sol-gel v netvarových žárovzdorných materiálech. V principu je cílem nahrazení hlinitanového cementu v receptuře žárobetonu. Vlivem toho je popisováno zlepšení žárových vlastností, zejména únosnosti v žáru a žárovzdornosti. Vysušením gelu vzniká hustá pórová struktura s vysokou permeabilitou [65]. Voda je vázaná pouze fyzikálně, a ne chemicky jako u hydraulické vazby. Z tohoto důvodu je možné materiály rychleji sušit, resp. zahřívat na provozní teplotu. Navíc, SiO_2 z křemičitého solu v přítomnosti přebytku Al_2O_3 přispívá k tvorbě mullitu již od $1000\text{ }^\circ\text{C}$ a dochází k dřívějšímu slinování [15, 66]. Další popisovanou oblastí jsou žárobetony aplikované stříkáním, tedy torkrety (*dry gunning*) a shotcrety (*wet gunning*). Pro bezcementové žárobetony je jako vhodnější popisována metoda shotcrete. Principem je mísení suché směsi s křemičitým solem a následné posléze se čerpání, přičemž v trysce aplikován urychlovač tuhnutí [6, 15]. Popisována je také možnost horkých oprav za provozu agregátu, která je prakticky nemožná při použití materiálů na bázi hlinitanového cementu vlivem potřebné hydratace obsažených minerálů [67].

Je popisováno, že žárobetonové směsi s obsahem křemičitých solů vykazují mírné odlišnosti z hlediska konzistence a doby tuhnutí, je doporučeno je použít jiné druhy plastifikátorů. Pro prefabrikáty je jako důležitá popisována doba odformování, především z důvodu obrátkovosti forem. Je také uvedeno, že křemičité soly jsou citlivé na obsah nečistot a teploty pod $5\text{ }^\circ\text{C}$ [15].

Práce zabývající se využitím metody sol-gel v žáromateriálech vycházejí často z tetraethylorthosilikát $\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$ (TEOS). Klárová a kol. [68] ve své práci využívají jako prekurzor nejen TEOS, ale také nonahydrát hlinitanu dusičného $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Výsledný žárobeton na bázi bauxitu má oproti referenčnímu s obsahem hlinitanového cementu srovnatelné vlastnosti.

Literatura [60] také popisuje vyšší permeabilitu připraveného žárobetonu metodou sol-gel oproti referenčnímu žárobetonu s obsahem hlinitanového cementu. Díky tomu dochází ke snížení vzniku vnitřních tlaků monolitické vyzdívky vznikajících při sušení a zahřívání agregátu na provozní teplotu vlivem přeměny vody na páru. V praxi je díky tomu možné při zvýšené rychlosti ohřevu vyzdívky ušetřit 30-50 % času [68].

1.2.2 Gelační činidla

Gelační činidla iniciují přeměnu solu na gel a jejich dávkování reguluje rychlost této přeměny. Tato činidla pak můžeme zařadit do kategorie podle jejich vlivu na koloidní roztok. Gelační činidla ovlivňující pH se vyznačují koagulací. Do této skupiny patří CaO a MgO. Literatura popisuje oxid hořečnatý jako vhodnější gelační činidlo pro žárovzdorné aplikace i s ohledem na snižování obsahu oxidu vápenatého v žáromateriálech [69].

Přídavkem roztoků solí jako gelačních činidel měnících iontovou sílu solu a tím dosáhnout jeho destabilizaci vedoucí ke shlukování částic a následné gelaci. Podle literatury je možné pomocí vyšší koncentrace solných roztoků zkrátit dobu gelace, přičemž nedochází k ovlivnění pevnosti výsledného gelu. Literatura uvádí jako vhodná gelační činidla NaCl, MgCl₂ a NH₄Cl [70]. Dalšími faktory ovlivňující gelaci jsou teplota, koncentrace částic, struktura prekurzoru a stáří solu [71]. Podle literatury je rychlost gelace nejnižší pH 2-3, kde se nachází izoelektrický bod kyseliny křemičité. Nouri-Khezrabad a kol. [72] využívají ke gelaci malé množství hlinitanového cementu a také hydratovatelné aluminy, která prokázala lepší gelační účinky, než zmíněný cement a také jejich kombinace. Využívány jsou také hlinité soly, které jsou vhodné zejména pro vysocehlinité materiály, obecně jsou pro ně popisovány jako vhodná gelační činidla HCl, NH₄Cl, NaOH, a NH₃ [73]. Pro křemičité soly je jako vhodné činidlo podle Dos Anjose a kol. MgO v dávce 0,30 % [74]. Volba vhodného gelačního činidla je důležitá nejen s ohledem na kompatibilitu s použitým

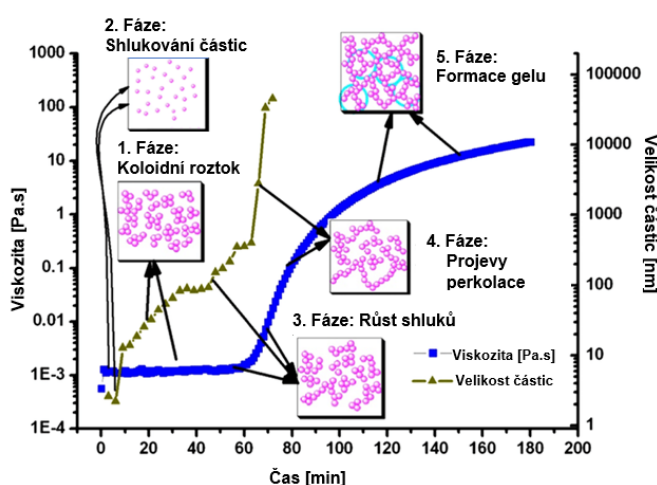
solem, ale také s materiálem forem nebo bednění. V praxi se pak používají tzv. gelační činidla, přičemž nejčastěji používaným gelačním činidlem je MgO. Byly testovány i další anorganické sloučeniny – CaO, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, MgCl₂, MgSO₄, CaCl₂, CaSO₄. Bylo zjištěno, že čím vyšší je rozpustnost látky, tím rychlejší je gelace [6]. Gelační činidla jsou již běžně komerčně dostupná, např. materiály s označením Kerafloc od společnosti Zschimmer & Schwarz nebo produkty od společnosti Buddenheim. Na základě rešerše jsou nejběžnějšími gelačními činidly v žárovzdorné aplikaci:

- chloridy - NaCl, NH₄Cl, CaCl₂, MgCl₂,
- hydroxidy - Ca(OH)₂, Mg(OH)₂,
- oxidy - CaO, MgO,
- hlinitanový cement,
- komerční výrobky [15, 69-74].

1.2.3 Gelace

Gelace je proces, který může nastat v disperzním prostředí koloidních roztoků. Nejčastějšími typy reakcí jsou polykondenzace a koagulace. Vlivem externího zásahu do systému nebo samovolně, dochází k interakci mezi částicemi disperzního podílu a jejich následnému prostorovému propojení.

Průběh gelace je možné rozdělit do pěti etap, jako je ilustrováno na následujícím obrázku:



Obr. 10: Průběh gelace v čase [75]

- Etapa 1: Koloidní roztok – systém je v rovnováze,
- Etapa 2: Shlukování částic – externím impulsem nebo samovolně dochází v systému k nerovnováze, dochází ke shlukování částic,
- Etapa 3: Růst shluků – dochází k růstu jednotlivých shluků,
- Etapa 4: Projev perkolace – dochází k náhodnému spojení shluků,
- Etapa 5: Formace gelu – dochází ke kompletnímu propojení shluků, viskozita roste skokově [75].

Rychlost gelace závisí zejména na chemickém složení reakčního systému a teplotě prostředí [43, 46, 47].

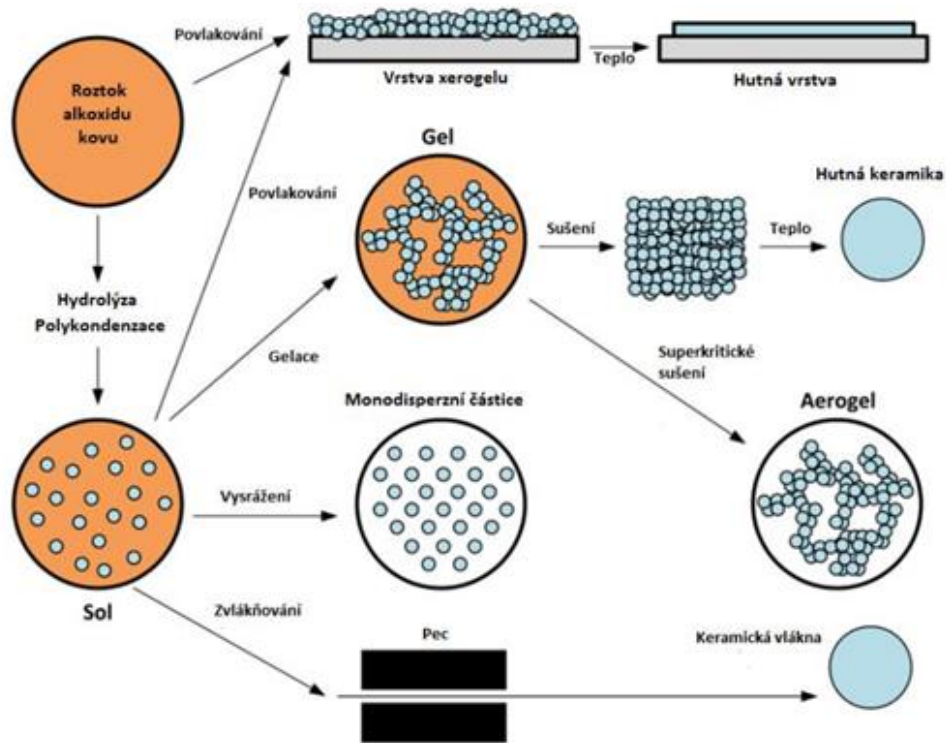
1.2.4 TRANSFORMACE GELU NA XEROGEL

Po dosažení gelové fáze dochází v klidovém stavu k dalším reakcím v rozpouštědle gelu, při kterém se mění jeho vlastnosti. Dále probíhají polykondenzační reakce volných částic v rozpouštědle, až do jejich kompletního navázání na základní skelet. Současně spolu reagují i jednotlivé části skeletu. Přitom se skelet zpevňuje a utváří se mezifázové rozhraní. Gel si je možné představit jako vysoce porézní pevnou fázi, jejíž póry vyplňuje rozpouštědlo [45-46]. Vysušením tohoto gelu pak vzniká tzv. xerogel, který je dále upravován, buď tepelně pro přípravu hutné keramiky nebo extrakcí pro přípravu aerogelu viz Obr. 11. Xerogel je vysoce porézní materiál, který je zpravidla dále zhutňován na neporézní skelný, skelně krystalický nebo krystalický produkt. Toto zpracování je spojeno s rozkladem organických zbytků v materiálu, eliminací otevřených pórů slinováním a značnými změnami vnějších rozměrů. Podmínky tepelného zpracování závisejí jak na chemickém složení xerogelu, tak na požadované formě produktu [47-49].

Rozdělení gelů podle jejich chování po vysušení:

- Gely reverzibilní (vratné) – vlivem vysušení disperzního prostředí dochází ke zmenšení jejich objemu a vzniká xerogel. Opětovným navrácením disperzního prostředí se xerogel navrácí do původního stavu (gelu).

- Gely ireverzibilní (nevratné) – sušení nemá vliv na jejich objem, ale jsou vysoce pórovité. Opětovným navrácením disperzního prostředí se nevrací do původního stavu.



Obr. 11: Princip metody sol-gel a možné způsoby její aplikace [76]

Podle literatury jsou pro svoji hutnější strukturu použitelné v aplikaci v netvarových žáromateriálech xerogely. Aerogely se uplatňují v aplikaci jako speciální tenkovrstvá izolace [45-48].

Mezi hlavní **výhody** metody sol-gel při výrobě žáromateriálů v porovnání s běžnými výrobními postupy patří:

- vysoká čistota a definované složení materiálu – čistota připraveného materiálu je dána čistotou vstupních surovin. Komerčně dodávané soly jsou výrazně čistší než běžně používaná pojiva v technologii žárobetonů.
- možnost přípravy speciálních kompozitních materiálu – metoda sol-gel je vhodná pro přípravu kompozitů. Umožňuje přidávat ostřiva nebo vlákna přímo do solu, případně impregnovat vhodný materiál solem a následně jej tepelně zpracovat na kompozit.

- malá investiční a energetická náročnost – v porovnání s metodami používajícími tavení či slinování za vysokých teplot nebo vakuové procesy je investiční náročnost metody sol-gel minimální. Možné omezení výpalu nebo sušení navíc výrazně snižuje i energetickou náročnost procesu výroby.

S metodou sol-gel se pojí také **nevýhody**:

- vyšší cena vstupních surovin – v porovnání s běžně používanými mi keramickými pojivy jsou koloidní roztoky ekonomicky nákladnější.
- vyšší technologická náročnost – úroveň technologické náročnosti odpovídá pokročilejším technologiím, protože metoda sol-gel využívá koloidních procesů, u kterých je možný určitý stupeň nejistoty. Je důležité mít ověřený technologický postup a důsledně ho dodržovat.
- stárnutí solu – omezující může být již zmíněné neřízené stárnutí solu v provozních podmínkách při dlouhodobém skladování [45-49].

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2 Cíl práce

Cílem disertační práce je studium možností využití vazby sol-gel při výrobě žáromateriálů. Tyto nově vyvinuté žáromateriály mohou najít uplatnění v praxi jako náhrada současných materiálů pojených hydraulickou vazbou, a navíc s benefity, které tento způsob přípravy přináší. Disertační práce se věnuje dvěma hlavními oblastem, kterými jsou netvarové hutné žárobetony a netvarová lehčená ostřiva.

Cílem teoretické části práce bylo popsat současný stav poznání v oblasti ztekucených žárobetonů a v oblasti využití metody sol-gel ve výrobě žáromateriálů.

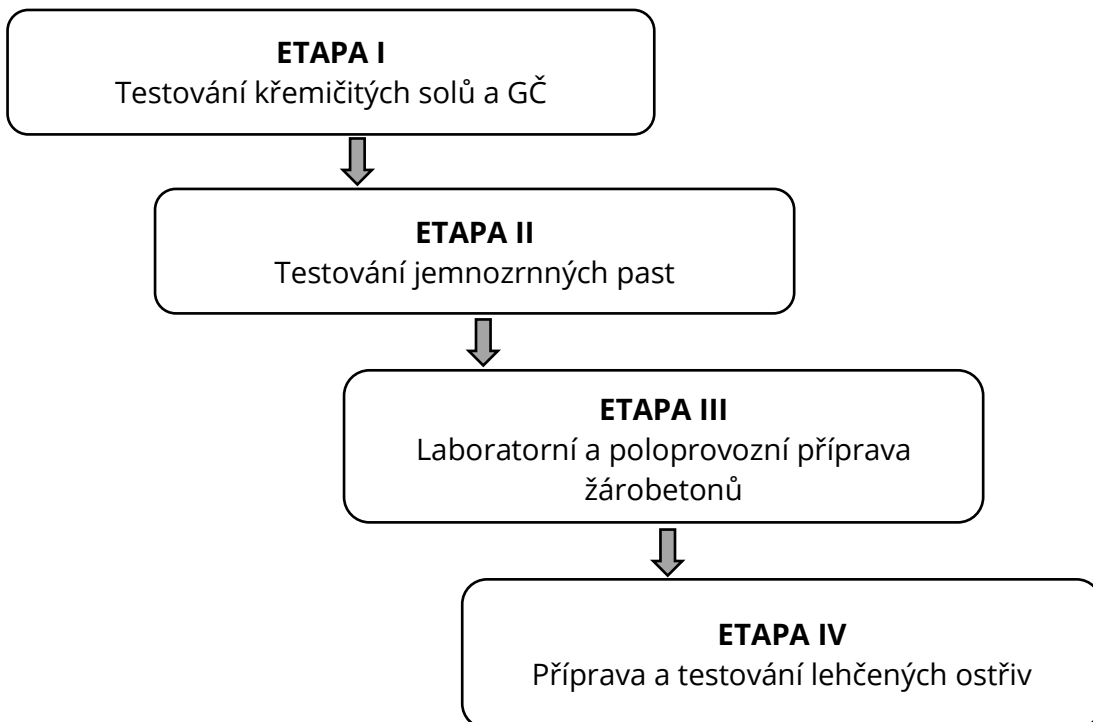
Cílem experimentální části práce bylo navrhnout, laboratorně otestovat a poloprovozně ověřit žárobeton připravený pomocí vazby sol-gel. Tento cíl je postupně řešen ve třech etapách.

Cílem první etapy byl návrh vhodných systémů křemičitých solů a gelačních činidel, které budou vhodné z hlediska gelačního času, z hlediska kvality vzniklého gelu a z hlediska smrštění gelu při sušení. Cílem druhé etapy bylo připravit na základě vybraného systému sol-gelační činidlo jemnozrnnou pastu s minimálním smrštěním při sušení, s maximální hutností a s maximálním obsahem mullitu. Cílem třetí etapy prací bylo využití vhodné jemnozrnné pasty navržené v předešlé kapitole, jako pojivového systému v bezcementovém žárobetonu a výrobu tohoto žárobetonu poloprovozně ověřit.

Hlavním cílem poslední, čtvrté, etapy experimentálních prací bylo navrhnout, laboratorně otestovat a poloprovozně ověřit možnost použití metody sol-gel při výrobě lehčeného ostřiva. Druhotným cílem bylo ověření použitelnosti připraveného ostřiva ve vybraném lehčeném tvarovém žáromateriálu.

3 Metodika práce

Metodika disertační práce je popsána a graficky znázorněna v následujících podkapitolách 3.1. až 3.6. Experimentální část disertační práce je rozdělena do čtyř etap, jejichž věcný obsah je detailně uveden v kapitolách 4 až 7.



Obr. 12: Schématické znázornění etap experimentální části disertační práce

3.1 Metodika prováděných experimentů

V rámci experimentální práce byly charakteristiky materiálů stanoveny podle příslušných technických norem:

nasákavost	podle ČSN 72 5010
zdánlivá hustota	podle ČSN 72 5010
objemová hmotnost	podle ČSN EN 993-1
zdánlivá pórovitost	podle ČSN EN 993-1
konzistence	podle ČSN EN 1402-4
pevnost v tlaku za studena	podle ČSN EN 993-5
pevnost v tahu za ohybu	podle ČSN EN 993-6
stanovení trvalých délkových změn v žáru	podle ČSN EN 993-10
únosnost v žáru	podle ČSN EN ISO 1893
odolnost proti abrazi	podle ČSN EN ISO 16282

odolnost proti korozi
chemické složení
diferenční termická analýza

podle ČSN P CEN/TS 15418
podle ČSN EN ISO 21 587
podle ČSN 72 1083

Dále byla v rámci laboratorního testování použita diferenční termická analýza, vysokotlaká rtuťová porozimetrie, rastrovací elektronová mikroskopie (REM) s EDX sondou a rentgenová difrakční analýza (XRD). Kvantitativním zastoupení jednotlivých fází bylo stanoveno pomocí vnitřního standardu Rietveldovou metodou.

Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Rentgenová difrakční analýza umožňuje stanovení mineralogického složení konkrétního materiálu na základě difrakce rentgenových paprsků na rovinách krystalové mřížky. Jedná se o kvalitativní laboratorní metodu, výsledkem je výčet minerálů, které se v materiálu nachází. Pro zjištění přesného zastoupení jednotlivých minerálů je nutné přidání definované množství vnitřního standardu. Následně lze za použití Rietveldovy metody stanovit kvantitativní zastoupení jednotlivých fází.

Rentgenová difrakční analýza je založena na principu difrakce rentgenových paprsků na krystalické mřížce. Zařízení je složeno ze zdroje monochromatického rentgenového záření, goniometru a detektoru odražených paprsků. Difrakci paprsků při určitém úhlu popisuje Braggova rovnice č. 10:

$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (10)$$

d [Å] – mezimřížková vzdálenost
 θ [°] – úhel difrakce
 n [-] – násobek vlnové délky
 n [-] – násobek vlnové délky
 λ [Å] – vlnová délka rentgenového záření [79]

Měření probíhalo za přídavku vnitřního standardu (CaF_2 v množství 10 % hmotnostních). Prášková XRD analýza byla provedena na zařízení PANalytical Empyrean XRD vybaveném zdrojem záření s měděnou katodou Cu-K α . Snímání bylo prováděno v rozptylu $5 - 80^\circ 2\theta$. Vyhodnocení XRD analýz bylo provedeno pomocí

databází ICSD a COD [80, 81]. Kvantitativní vyhodnocení bylo provedeno Rietveldovou metodou.

Rastrovací elektronová mikroskopie (REM)

Rastrovací elektronový mikroskop se používá k analýze mikrostruktury povrchu materiálů při zvětšení, které nejsou možné při použití běžných optických mikroskopů. Pro analýzu mikrostruktury všech vzorků byl použit rastrovací elektronový mikroskop Tescan MIRA3 XMU, který je schopný reálného zvětšení až 200 000x. Zařízení je založeno na principu dopadu úzkého paprsku elektronů zaměřeného na povrch vzorku, konkrétně Schottkyho autoemisní katodou. Emitované elektrony interagují s materiálem za vzniku variabilně detekovatelných složek. Pomocí softwaru jsou skládány různé úrovně signálu zachycené detektorem a je poskládán obraz povrchu materiálu. Mikroskop má zabudovanou také EDS prvkovou sondu (energeticky disperzní rentgenová spektroskopie) díky které je možné analyzovat konkrétní chemické prvky.

Vzorky byly odebrány z původního materiálu o velikosti 5 mm s čistou lomovou plochou. Následně byly přilepeny elektricky vodivým lepidlem k hliníkovým nosičům. Práškové vzorky byly přilepeny na vodivou pásku. Následuje sušení. Dalším krokem je pokovování pro zajištění dokonalé vodivosti, využívá se pokovování zlatem. Pozlacený materiál je pak umístěn na nosič a následně do vakuové komory mikroskopu, kde po vyvakuování probíhá samotná analýza.

Vysokotlaká rtuťová porozimetrie (MIP)

Používá se pro zjištění distribuce pórů a jejich velikosti v testovaném materiálu. Tato analýza je založena na intruzi nesmáčivé kapaliny (rtuti) do pórové struktury testovaného vzorku. Rtuť se vyznačuje kapilární depresí, proto při ponoření pevné pórovité látky do rtuti nedochází k vnikání rtuti do pórové struktury materiálu. Pro zajištění vniku rtuti do pórové struktury je nutné zvýšení tlaku, s tím jak se snižuje velikost pórů dochází ke zvyšování potřebného tlaku. Principem měření je stanovení úbytku rtuti v závislosti na zvyšujícím se tlaku. Měření bylo prováděno na vysokotlakém rtuťovém porozimetru Thermo Finnigan PASCAL 140/240.

Pro samotné testování se používají vzorky (úlomky) o hmotnosti 1 až 3 gramy. U materiálů s nízkou porozitou je potřeba použít vzorky s vyšší hmotností, respektive objemem, aby bylo měření co nejpřesnější. Testovaný materiál se vloží do dilatometru, ze kterého je vyvacuován veškerý vzduch. Následně proběhne zaplnění dilatometru rtutí. Následně probíhá měření ve dvou režimech – nízkotlakém a vysokotlakém (měří se mezi 0-160 MPa) [81, 82].

Výpočetní vztah pro výpočet průměru pórů při určitém tlaku je zapsán rovnicí č. 11.

$$r = \frac{-2 \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{p} \quad [\mu m] \quad (11)$$

r – průměr pórů při daném tlaku [μm]

σ – povrchové napětí rtuti 0,476 [$N \cdot m^{-1}$]

θ – smáčecí úhel mezi kapalinou a pevnou látkou [$^{\circ}$]

p – tlak [Pa]

Diferenční termická analýza (DTA)

Diferenční termická analýza se provádí podle normy ČSN 72 1083: Termické rozborů keramických surovin [83]. Jedná se o tepelně analytickou metodu, která je založena na měření rozdílů teplot mezi zkoušeným materiálem a inertním standardem současně zahřívány v peci. Testování je založeno sledování chemických a fyzikálně-chemických pochodů, kterými jsou nejčastěji oxidace, dehydratace, krystalizace atd. Tepelné zbarvení reakcí, které nastávají při zahřívání vzorku, se projevuje v exotermní a endotermní oblasti a v záznamu je možné nalézt maxima a minima těchto projevů. Při měření je kontinuálně měřena hmotnost vzorku, součástí výstupu je tedy změna hmotnosti vzorku. Výstupem této analýzy je určení složek ve sledovaném vzorku a také ztráty žíháním. Pro měření byl použit přístroj Mettler Toledo TGA/DSC 1.

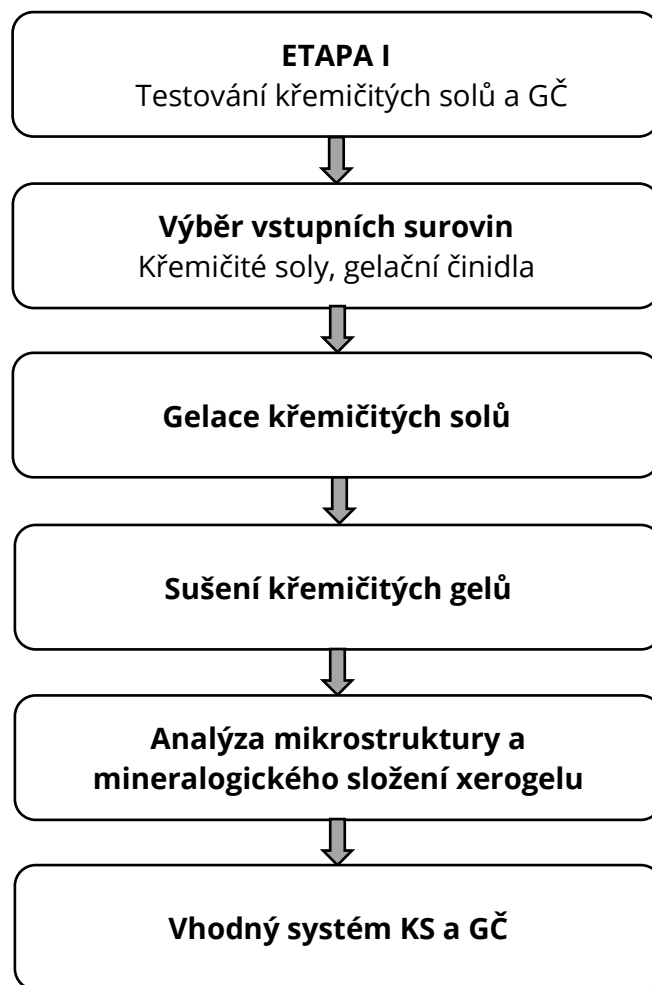
Test gelace in-situ (TGIS)

Test zkoušení doby gelace křemičitého solu byl na základě rešerše připraven tak, aby ho bylo jednoduše možné provádět ve výrobě prefabrikátů nebo přímo na stavbě při aplikaci žarobetonu. Stanovení gelačního času a bodu gelace probíhá navážením 30 g testovaného křemičitého solu do nádoby definovaných rozměrů. Následuje přidávek naváženého množství gelačního činidla do nádoby. Uzavření

nádoby a následné míchání probíhá po dobu jedné minuty rotací a protřepáváním. Po smíchání se uzavřená nádoba nechá stát na podložce, každou minutu dochází k překlopení nádoby o 180 °, až do zjištění konce gelace. Konec gelace se stanoví, jako okamžik, kdy po otočení uzavřené nádoby do původní polohy není zřetelný pohyb gelu. Od začátku smíchání je sledován čas, který určuje celkovou gelační dobu. Za začátek gelace považujeme okamžik přidavku gelačního činidla.

3.2 ETAPA I

Stěžejním cílem této etapy byl výběr vhodných solů a gelačních činidel, které by bylo možné aplikovat jako pojivo v netvarových žárovzdorných výrobcích. Práce byly prováděny na základě informací získaných z odborných publikací. Součástí této etapy bylo zkoumání dostupných koloidních roztoků SiO_2 na českém trhu a posouzení jejich vhodnosti pro daný účel. Následně byla testována kompatibilita gelačních činidel se soly. Volba vhodného gelačního činidla hrála důležitou úlohu s ohledem na dobu tuhnutí a další užité vlastnosti vyvíjených žáromateriálů. Pozorování bylo zaměřeno na určení doby tuhnutí, stabilitu získaného gelu a následné chování gelu při sušení. Limitní parametry sledovaných charakteristiky byly následující: začátek gelace od 10 minut, ukončení gelace do 45 minut. Primárním cílem této etapy bylo připravení stabilního gelu. Na základě výsledků provedených experimentů bylo provedeno zhodnocení a volba systému křemičitého solu a gelačního činidla pro následující experimenty. Schématické znázornění průběhu první etapy je uvedené na Obr. 13.

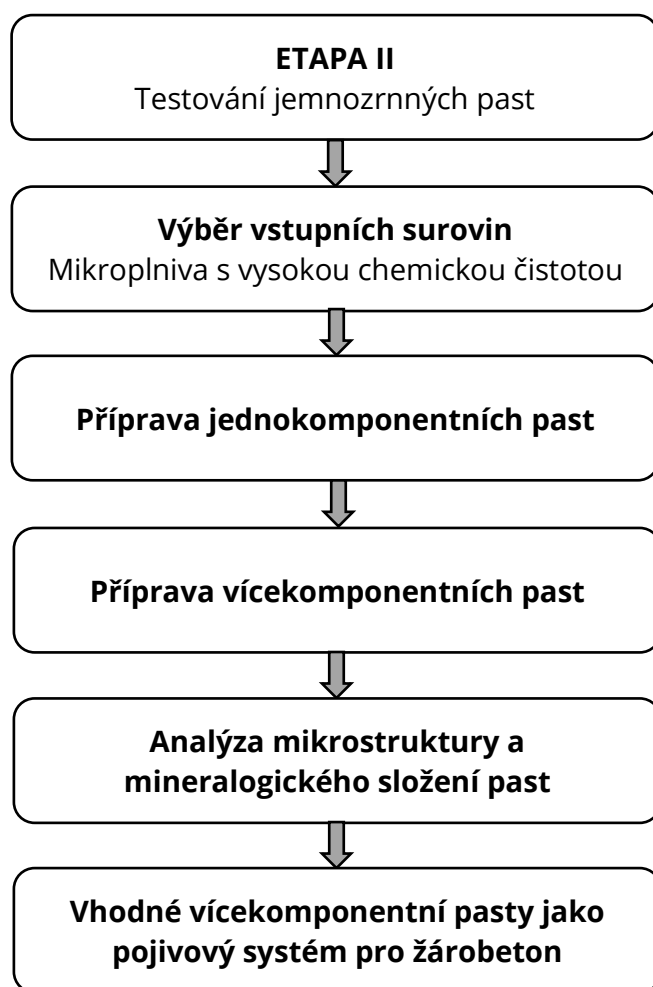


Obr. 13: Schématické znázornění ETAPY I

3.3 ETAPA II

Ve druhé etapě byl na základě získaných poznatků proveden návrh jemnozrnných past, které by měly sloužit jako pojivový systém v netvarových žáromateriálech. Následně byly tyto matrixy testovány v kombinaci s vybranými systémy sol + gelační činidlo z ETAPY I. Jako vstupní suroviny byly použity reaktivní oxidy hlinité, tabulární alumina a mikrosilika, viz kapitola 1.3.2., které jsou uvažovány jako univerzální matrix pro přípravu hutného žárobetonu. V této etapě byl sledován zejména průběh přípravy směsí, zpracovatelnost, tuhnutí, reologie, vzhled. Důležitou součástí této etapy bylo stanovení fyzikálně mechanických vlastností po výpalu, zejména fyzikálně mechanických a žárových vlastností. Byla také prováděna rentgenová difrakční

analýza k získání informací o mineralogickém složení vypálených vzorků. Využita byla také rastrovací elektronová mikroskopie pro analýzu mikrostruktury. Na základě vyhodnocení výsledků této etapy byl vybrán vhodný systém vícekomponentní pasty (křemičitý sol + gelační činidlo + jemnozrný matrix), na jejíž základě byly navrženy nové receptury hutného žárobetonu. Schématické znázornění průběhu druhé etapy je uvedené na Obr. 14.

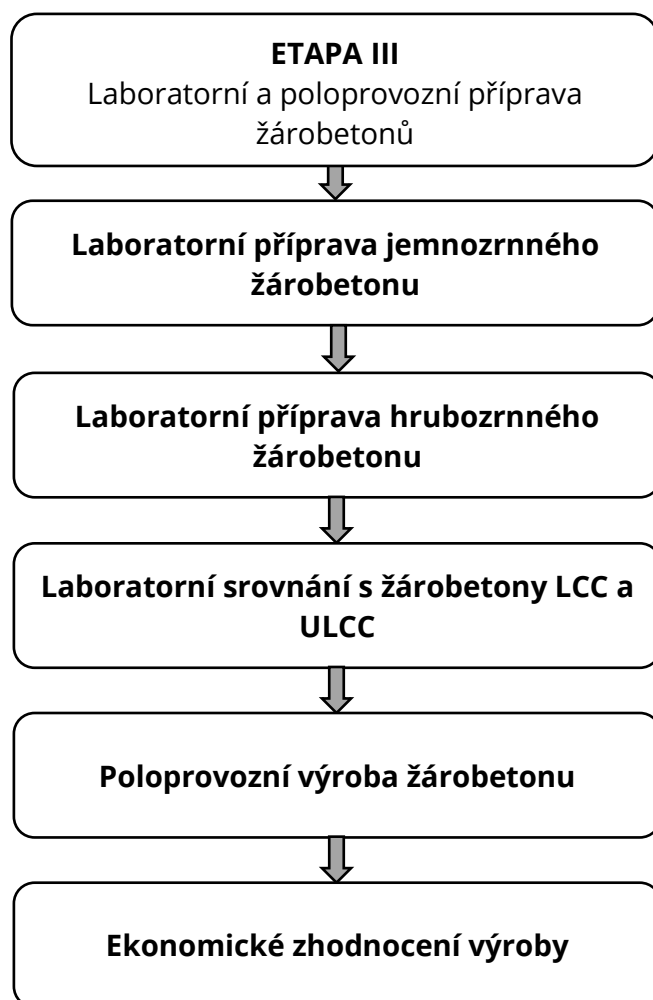


Obr. 14: Schématické zobrazení ETAPY II

3.4 ETAPA III

Cílem třetí etapy bylo na základě získaných výsledků z předchozích etap navrhnout hutný žárobeton na bázi metody sol-gel a následně ověřit možnosti jeho výroby v poloprovozních podmínkách. Nejprve byly laboratorně připraveny jemnozrné

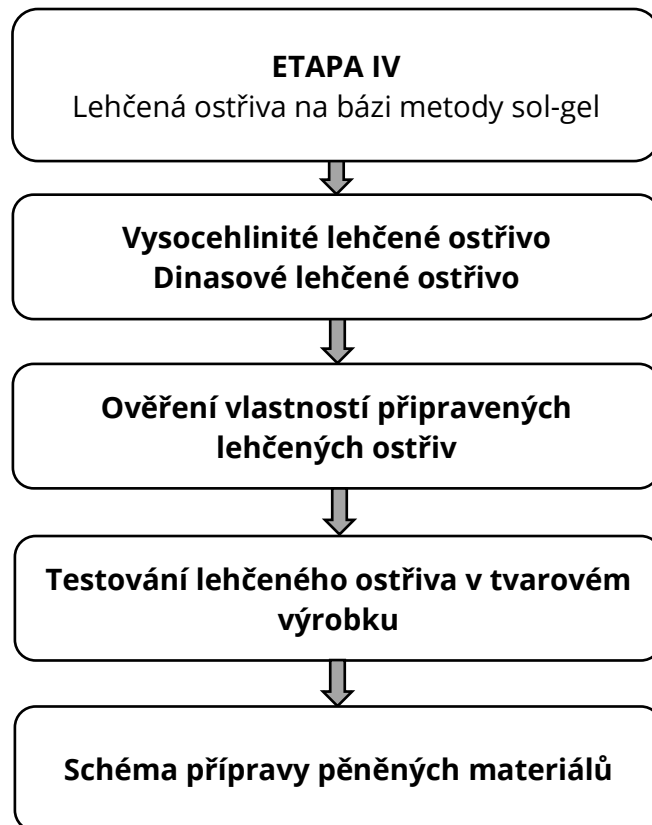
žárovbetony, které následně byly modifikovány hrubozrnnými ostřivy. Cílem je výběr vhodného hrubozrnného ostřiva. Důležitou fází třetí etapy byl transport z laboratorních podmínek do poloprovozních podmínek. Výrobek po odformování musí splňovat určitá kritéria, jako je například možnost přípravy směsi na stávajících zařízeních, potřeba odformování výrobku do 24 hodin kvůli výrobnímu cyklu v případě materiálů pro prefabrikované žárovbetony. Schématické znázornění průběhu třetí etapy je uvedené na Obr. 15.



Obr. 15: Schématické znázornění ETAPY III

3.5 ETAPA IV

Cílem této etapy bylo na základě získaných dat a poznatků z první a druhé etapy navrhnout a připravit vysocejakostní lehčené ostřívo. Nejprve byly v rámci první fáze této etapy vybrány stejné suroviny, které byly použity pro přípravu jemnozrnných past ve druhé etapě. Pro vylehčení past byla vybrána metoda napěňování. Ve druhé fázi této etapy byl ověřen transfer metody pěnění z první fáze do oblasti dinasových materiálů (s vysokým obsahem SiO_2). Bylo ověřeno zachování poměrů vstupních surovin pro přípravu pěněného dinasového ostřiva. Na základě výsledků bylo ověřeno využití v receptuře lehčeného tvarového materiálu. Schématické znázornění průběhu čtvrté etapy je uvedené na Obr. 16.



Obr. 16: Schématické zobrazení ETAPY IV

4 ETAPA I – Testování křemičitých solů a gelačních činidel

První část této etapy je věnována gelaci křemičitých solů pomocí gelačních činidel na základě získaných informací z odborných publikací. Volba vhodného gelačního činidla hraje důležitou úlohu s ohledem na dobu tuhnutí a další užité vlastnosti vyvíjených žáromateriálů. Pozorování bylo zaměřeno na určení doby tuhnutí, stabilitu získaného gelu a následné chování při sušení a transformaci na xerogel. Primárním cílem této etapy je připravení stabilního gelu.

4.1 Použité suroviny

Křemičité soly (KS) byly vybrány od dodavatelů v České republice s cílem dobré dostupnosti pro možnou aplikaci v průmyslu. Technické KS, které mohou mít lepší specifické vlastnosti než komerční KS, nebyly uvažovány. Vybrané komerční křemičité soly:

- Köstrosol K 1530 (30 % sušiny; velikost částic ≈ 15 nm; stabilizace Cl)
- Köstrosol WA 1530 (30 % sušiny; velikost částic ≈ 15 nm; stabilizace Al_2O_3)
- Köstrosol 0830AS (30 % sušiny; velikost částic ≈ 8 nm; stabilizace Na_2O)
- Köstrosol 1530 (30 % sušiny; velikost částic ≈ 15 nm; stabilizace Na_2O)
- Köstrosol 1540 (40 % sušiny; velikost částic ≈ 15 nm; stabilizace NH_4^+)
- Lithosol 1530 (30 % sušiny; velikost částic ≈ 15 nm; stabilizace Na_2O)
- Lithosol 1540 (40 % sušiny; velikost částic ≈ 15 nm; stabilizace NH_4^+)
- Ludox HS-40 (40 % sušiny; velikost částic ≈ 12 nm; stabilizace Na_2O)

Na základě literární rešerše byla vybrána gelační činidla:

- NH_4Cl , p.a.
- NaCl , p.a.
- CaCl_2 , p.a.
- MgCl_2 , p.a.
- MgO , OK10 - kalcinované MgO při teplotě 800 °C, obsah MgO 86 %

- Kerafloc A4067 – komerční práškové gelační činidlo (výrobce Zschimmer&Schwarz).

4.2 Gelace křemičitých solů

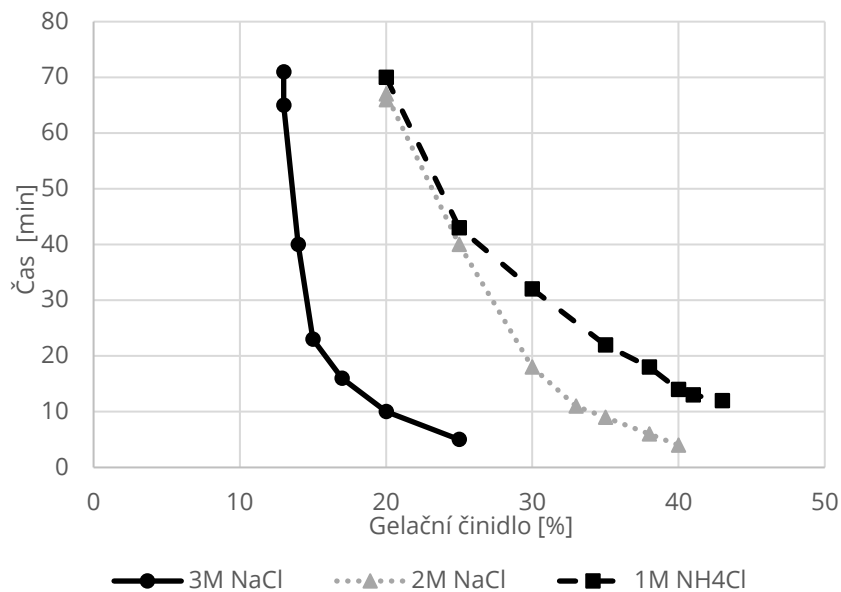
Cílem této etapy je příprava kompaktního gelu za dobu, která byla určena jako vhodná pro další použití v netvarových žáromateriálech vyráběných prefabrikací (časové rozmezí 15-45 minut). Prvotní testování gelačních činidel v práškové formě vede k okamžité tvorbě sraženiny, která nelze dispergovat. V meziprostoru se nachází nezreagovaný KS, který je transformován na gel až v řádu dnů. Zkoušení proběhlo u všech testovaných solů s negativním výsledkem, a proto bylo od gelace práškovými gelačními činidly ustoupeno.

Nazákladě negativních výsledků práškových gelačních činidel z vybraných byly připraveny roztoky:

- 1-3M NaCl
- 1-3M CaCl₂
- 0,1-1M MgCl₂
- 0,1-1M Ca(NO₃)₂
- 1-3M NH₄Cl
- ROK10 – vodný roztok s obsahem 20 % OK10

4.2.1 Köstrosol 1530

Zkoušení TIS s Köstrosolem 1530 a gelačního činidla 1M Ca(NO₃)₂ v množství 10, 15 a 20 % vede po smíchání okamžitě k tvorbě významné sraženiny v celém objemu. Ověřeno bylo také snížení koncentrace na 0,5 M a 0,1 M, dochází však stále k okamžité tvorbě sraženiny. Gelační činidlo Ca(NO₃)₂ se jeví jako nevhodné pro tento křemičitý sol. Použití ostatních gelačních činidel již vedlo k výsledkům, které jsou prezentovány na následujícím Obr. 17.



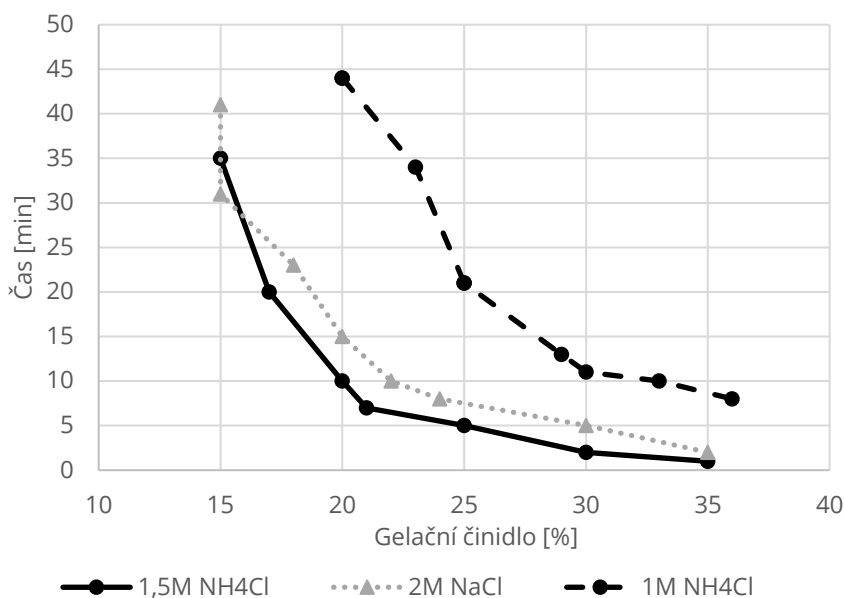
Obr. 17: Závislost doby gelace na množství gelačního činidla přidaného do Köstrosolu 1530. Použití NaCl jako gelačního činidla se na základě výsledků jeví jako vhodné pro tvorbu kompaktního monolitického pevného gelu. Koncentrace 3M NaCl se projevuje okamžitou tvorbou sraženiny jako je tomu u 1M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, pokračujícím mícháním ale dochází k rozpuštění gelačních zárodků do roztoku. Pro tuto koncentraci je možné považovat za optimální množství gelačního činidla 14-16 %, při které dochází ke gelaci v časovém rozmezí 15 až 45 minut. Množství nad 25 % vede k okamžité tvorbě sraženiny, která nejde dále dispergovat do roztoku. Snížením koncentrace roztoku NaCl na 2M a při následném smíchání s Köstrosolem nedochází k viditelné tvorbě sraženiny. Při stejném množství gelačního činidla 25 % dochází vlivem snížení molarity k prodloužení doby gelace z 5 na 40 minut. Zvýšení množství gelačního činidla o 5 % vede při koncentraci 2M ke snížení doby gelace 22 minut, což lze považovat za vhodnou dobu gelace s ohledem na aplikaci v žáromateriálech. Zvyšování množství gelačního činidla s sebou přináší negativní aspekt zvyšování obsahu vody v systému a je předpoklad, že tím dojde k nárůstu smrštění sušením. Při testování 1M NaCl dochází k době gelace až nad 240 minut, gelační činidlo lze v této koncentraci považovat pro gelaci Köstrosolu 1530 jako nevhodné. Křivka závislosti množství gelačního činidla na době gelace se při použití 1M NH_4Cl projevuje více lineárním charakterem, oproti exponenciálnímu, které je

možné pozorovat u 1M a 2M NaCl. Počáteční průběh při testování 1M NH₄Cl je prakticky totožný jako u 2M NaCl, následným zvyšováním množství gelačního činidla dosahujeme pomalejší doby gelace, v průměru o 11 minut. Výsledkem všech komentovaných výsledků z grafu je kompaktní monolitický gel.

Gelace roztoky chloridů s dvojmocnými kationy (1M-3M CaCl₂, 1M-3M MgCl₂) se jeví jako nevhodné. Dochází k okamžité tvorbě sraženiny v celém objemu. Gelace ROK10 probíhá obtížně, jelikož částice MgO dodané v roztoku mají tendenci sedimentovat. Vzniká nerovnoměrný gel, ve kterém je patrná gelace ve směru od zrn MgO do okolí.

4.2.2 Köstrosol 1540

Testování TGIS s Köstrosolem 1540 a gelačního činidla 1M Ca(NO₃)₂ v množství 10, 15 a 20 % vede stejně jako u Köstrosolu 1530 po smíchání okamžitě k tvorbě významné sraženiny v celém objemu. Bylo také ověřeno snížení koncentrace na 0,5 M a 0,1 M se stejným výsledkem - dochází k okamžité tvorbě sraženiny. Gelační činidlo Ca(NO₃)₂ se jeví jako nevhodné pro tento křemičitý sol. Použití ostatních gelačních činidel již vedlo k výsledkům, které jsou prezentovány na následujícím Obr. 18.



Obr. 18: Závislost doby gelace na množství gelačního činidla přidaného do Köstrosolu 1540.

1M NH_4Cl v množství 10 % netvoří gel ani po 120 minutách, tudíž nebyla do grafického vyhodnocení tato hodnota vynesena. Ve sledovaném časovém rozmezí je možné pozorovat počátek gelace v čase 44 minut při množství 20 % tohoto gelačního činidla. Je tedy možné pozorovat vliv velikosti částic na dobu gelace. Při stejném množství gelačního činidla 20 % ve srovnání s Köstrosolem 1530, který obsahuje o 10 % méně částic SiO_2 , došlo ke gelaci o 26 minut dříve. Spodní hranici množství gelačního činidla lze určit jako 30 %. Zvýšení koncentrace NH_4Cl na 1,5 M vede k významnému posunu křivky gelace směrem k nižšímu množství gelačního činidla. Počátek gelace ve sledovaném rozmezí lze sledovat při množství gelačního činidla 15 %, dosažení kompaktního monolitického gelu trvá 31 minut. Tato hodnota je optimální pro zpracovatelnost ve výrobě prefabrikátů. Zvýšení množství gelačního činidla pak následně vede ke snížení doby gelace pod hranici 10 minut, tyto hodnoty jsou pak použitelné spíše v aplikaci torkretů.

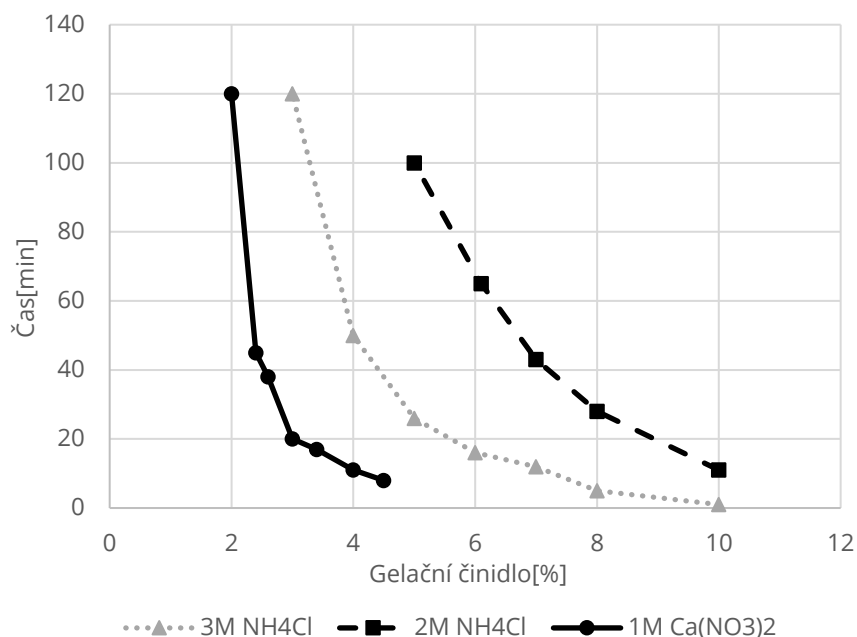
Použití 1M NaCl v množství 10-40 % nevede k tvorbě kompaktního gelu v časovém horizontu nižším než 90 minut. Zvýšení koncentrace na 2M NaCl již vede ke gelaci, která má podobný průběh jako je tomu u 1,5M NH_4Cl . Práh gelace se projevuje při množství gelačního činidla 15 %. Pod tuto hodnotu gelace trvá více než 90 minut. Jako optimální se jeví množství 15-20 % při které je možné dosáhnou kompaktního monolitického gelu v čase 30-15 minut.

Gelace roztoky chloridů s dvojmocnými kationy (1M-3M CaCl_2 , 1M-3M MgCl_2) opět probíhá jako v předchozím případě, dochází k okamžité tvorbě sraženiny v celém objemu. Stejný průběh jako u Köstrosolu 1530 je možné pozorovat i u GČ ROK10. Gelace probíhá obtížně, dochází k sedimentaci částic MgO . Vzniká měkký, nerovnoměrný gel, ve kterém je patrná gelace ve směru od zrn MgO do okolí.

4.2.3 Köstrosol 1530 KD

Testování TGIS s Köstrosolem 1530 KD a gelačního činidla 1M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ vede k rozdílnému výsledku než je tomu u Köstrosolu 1530. Po smíchání nedochází k okamžité tvorbě sraženiny v celém objemu, naopak dochází k postupné gelaci,

kteřá vede k tvorbě monolitického gelu, což může být způsobeno nižším pH Köstrosolu 1530 KD. Gelační křivky jsou prezentovány na následujícím Obr. 19.



Obr. 19: Závislost doby gelace na množství gelačního činidla přidaného do Köstrosolu 1530 KD

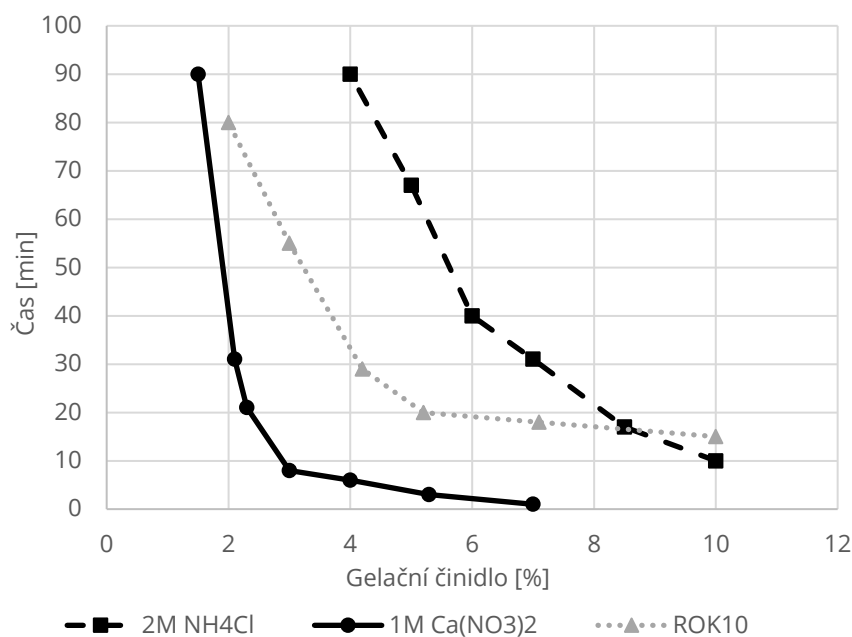
Jako optimální dávka se jeví množství 5-8 % GČ, při které dochází ke gelaci v časovém rozmezí 43-28 minut. Snížením koncentrace na 0,5 M dochází k výraznému zvýšení doby gelace, přičemž vzniklý gel je svojí povahou měkčí. Použitím 1M NaCl v množství 10-40 % nevede k tvorbě kompaktního gelu v časovém horizontu nižším než 90 minut, ke gelaci dochází až při 240 minutách při množství 40 %. Zvýšením koncentrace na 2M NaCl vede ke snížení doby gelace při koncentraci 40 % na 100 minut. Dalším zvýšením koncentrace na 3M NaCl dochází ke snížení doby gelace na 43 minut při obsahu GČ 15 %. Tato hodnota se jako jediná blíží těm, které jsou prezentovány na grafickém znázornění průběh gelace, společně s dalšími hodnotami nebyly vyneseny do tohoto vyhodnocení. Další zvýšení obsahu GČ ovlivňuje průběh gelace a vlivem toho je dosaženo nižšího času gelace. Toto nastává při množství 20-40 %, které jsou v porovnání s dalšími prezentovanými výsledky výrazně vyšší a vnášejí se do gelu nadbytečná voda, která bude muset být vysušena a vznikne tím nadbytečná pórovitost.

Při použití 1M NH_4Cl v množství 10-30 % dochází ke gelaci po více než 180 minutách, tyto hodnoty nebyly do grafického vyhodnocení vyneseny, nicméně výsledkem použití tohoto gelačního činidla je vznik kompaktního monolitického gelu. Zvýšení koncentrace na 2M NH_4Cl je průběh gelační křivky více lineárního charakteru, ve sledovaném časovém rozmezí se jako vhodné množství jeví 7-8 % při dosažené době gelace 43-28 minut. Zvýšením koncentrace na 3M NH_4Cl jsou získané hodnoty ve sledovaném časovém rozmezí. Jako vhodné množství gelačního činidla se jeví 5-6 %, kterém je stanovena doba gelace v rozmezí 26-16 minut. Je možné pozorovat počátek gelace v čase 44 minut při množství 20 % tohoto gelačního činidla. Je tedy možné pozorovat vliv velikosti částic na dobu gelace. Při stejném množství gelačního činidla 20 % ve srovnání s Köstrosolem 1530, který obsahuje o 10 % méně částic SiO_2 , došlo ke gelaci o 26 minut dříve. Spodní hranici množství gelačního činidla lze určit jako 30 %.

Gelace roztoky chloridů s dvojmocnými kationy (1M-3M CaCl_2 , 1M-3M MgCl_2) se jeví jako nevhodné. Dochází k okamžité tvorbě sraženiny v celém objemu. Gelace ROK10 se jeví lépe, než je tomu v případě Köstrosolu 1530, částice MgO mají stále tendenci sedimentovat, ale při změně metodiky a prodloužení doby míchání na 5 minut vzniká rovnoměrnější gel. Při množství ROK10 9-12,5 % je možné dosáhnout bodu gelace v časovém rozmezí 29-35 minut.

4.2.4 Köstrosol 1540KD

Testování TGIS s Köstrosolem 1540 KD a gelačního činidla 1M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ vede k podobnému výsledku jako je tomu u Köstrosolu 1530 KD. Po smíchání nedochází k okamžité tvorbě sraženiny v celém objemu, jako tomu bylo v případě použití tohoto GČ v systémech s Köstrosoly 1530 a 1540. Dochází k postupné gelaci, která vede k tvorbě monolitického gelu. Projevu je se zde také vyšší reaktivita systému způsobená vyšším množstvím amorfních částic SiO_2 . Díky tomu se snížila optimální dávka z 5-8 % GČ (Köstrosol 1530) na 2,1-2,3 %, při které dochází ke gelaci v časovém rozmezí 31-21 minut. Gelační křivky jsou prezentovány na následujícím Obr. 20.



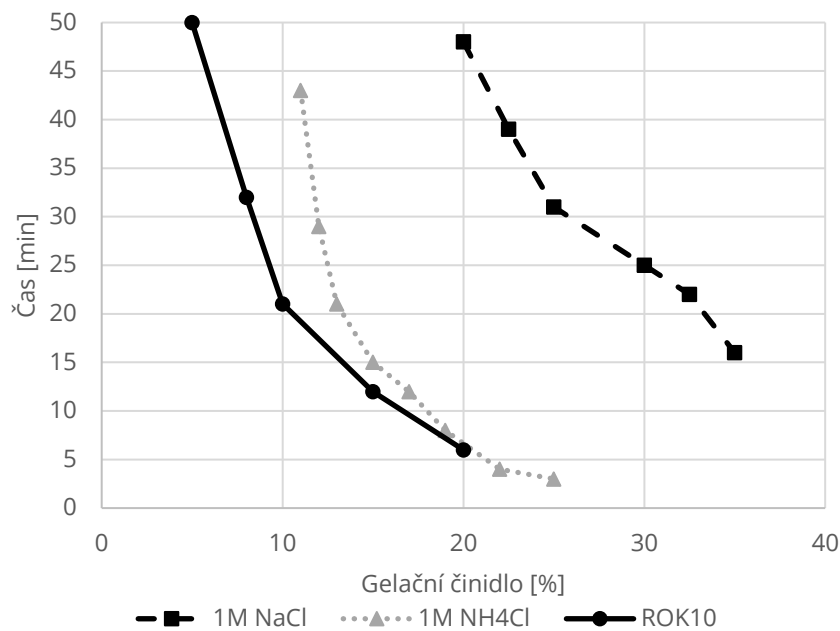
Obr. 20: Závislost doby gelace na množství gelačního činidla přidaného do Köstrosolu 1540 KD.

Použitím 1M NH₄Cl v množství 15-25 % vede k tvorbě kompaktního gelu ve sledovaném časovém horizontu. Při použití množství 10 %, které lze v případě tohoto křemičitého solu považovat za hranici použitelnosti (vzhledem k dalším výsledkům), způsobuje gelaci až při 120 minutách. Zvýšením koncentrace na 2M NH₄Cl vede k pozitivnímu snížení doby gelace při množství GČ 6-8,5 %, při kterých je možné pozorovat dobu gelace 40-18 minut. Při testování 3M NH₄Cl v množství 0,5-10 % dochází k okamžité gelaci v celém objemu vzorku, které však není cílená. Při srovnání GČ 2M NH₄Cl v množství 8 % ve srovnání s Köstrosolem 1530 KD, je možné pozorovat snížení doby gelace o 10 minut.

Gelace roztoky chloridů s dvojmocnými kationy (1M-3M CaCl₂, 1M-3M MgCl₂) se opět jeví jako nevhodné. Dochází k okamžité tvorbě sraženiny v celém objemu. Gelace pomocí ROK10 probíhá stabilněji, než je tomu v případě předchozího testování, přesto je pozorovatelné sedimentování částic MgO a pro dosažení kompaktního gelu je nutné prodloužení doby míchání na 5 minut. Při množství GČ ROK10 4,2-5,2 % je možné dosáhnout bodu gelace v časovém rozmezí 29-20 minut.

4.2.5 Köstrosol 0830 AS

Zkoušení TGIS s Köstrosolem 0830 AS a gelačního činidla 0,5 a 1M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ v množství 5, 10, 15 a 20 % vede po smíchání okamžitě k tvorbě významné sraženiny v celém objemu. Stejného výsledku je dosaženo při zkoušení ROK10 ve stejném množství GČ. Gelační činidla $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a ROK10 se jeví jako nevhodná pro tento křemičitý sol.



Obr. 21: Závislost doby gelace na množství gelačního činidla přidaného do Köstrosolu 0830 AS.

Jako minimální množství při testování gelace pomocí 1M NH_4Cl bylo stanoveno 10 %, kdy dochází ke gelaci za 100 minut. Zvýšením množství gelačního činidla o 1-5 % dochází ke snížení doby gelace na 43-15 minut. V tomto rozpětí vzniká kompaktní monolitický gel. Při zvýšení koncentrace na 2M a 3M NH_4Cl dochází ke vzniku sraženiny již při použití množství 2 %.

Obdobný průběh byl pozorován při gelaci pomocí 1M NaCl , kde bylo stanoveno minimální množství GČ 17,5 %, kdy dochází k transformaci na gel za 90 minut. Při dávce 22,5-35 % byla sledována doba gelace v 39-16 minut. Tato dávka se ve srovnání s gelací dalších KS jeví jako velmi vysoká. Přesto v tomto rozpětí vzniká kompaktní monolitický gel. Při zvýšení koncentrace na 2M a 3M NH_4Cl za účelem

snížení množství vody vnesené do systému ale dochází ke vzniku sraženiny už při použití množství GČ 1 %.

Průběh gelace pomocí ROK10 se jeví jako nejvhodnější ze sledovaných GČ. Již při dávce 5 % je možné dosáhnout bodu gelace v čase 50 minut. Jako optimální se jeví množství GČ 8-10 %, při kterém je možné dosáhnout bodu gelace v čase 32-21 minut. Při testování bylo nutné dodržet zvýšení doby míchání na 5 minut, pozorovatelné je sedimentování částic MgO. Přesto vzniká kompaktní monolitický gel. Gelace roztoky chloridů s dvojmocnými kationy (1M-3M CaCl₂, 1M-3M MgCl₂) se jeví jako nevhodná. Dochází k okamžité tvorbě sraženiny v celém objemu, nejvíce z testovaných KS.

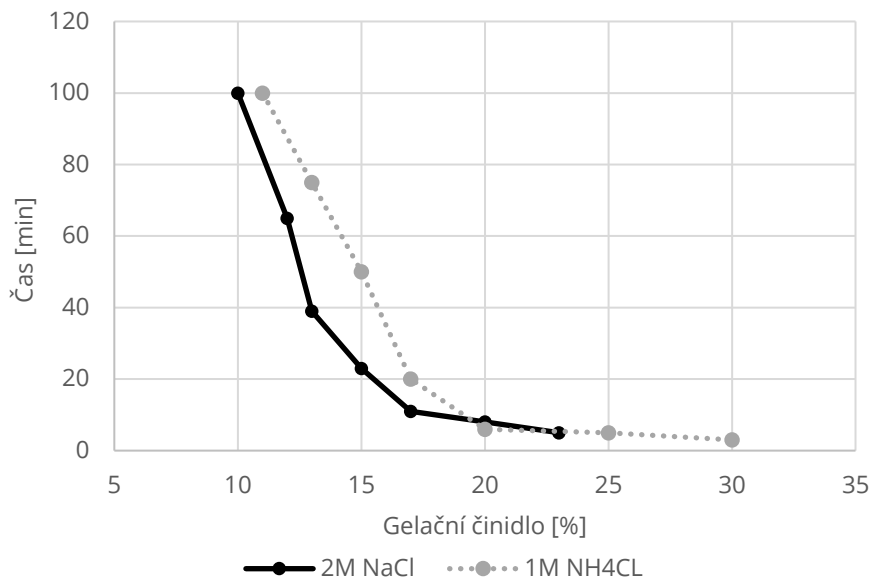
4.2.6 Köstrosol WA 1530, Köstrosol K 1530

Zkoušení TGIS s Köstrosolem WA 1530 a Köstrosolem K 1530 se významně odlišuje od ostatních testovaných KS. Stabilizace Köstrosolu WA 1530 je provedena pomocí OH⁻ iontů a pH křemičitého solu je 2,3, v případě Köstrosolu K 1530 je provedena pomocí Cl⁻ iontů a pH křemičitého solu je 4,0. Jedná se o kyselé křemičité soly. Výsledkem pozorování je skutečnost, že ani jedno z testovaných gelačních činidel nebylo vhodné pro dosažení gelace ve vymezeném časovém okně. Ke gelaci dochází v řádu hodin, navíc s výsledkem, kterým je měkký nekompaktní gel. Tyto výsledky jsou v souladu s literaturou [84], která uvádí, že dosažení bodu gelace KS s pH = 2 trvá až dvacetkrát déle, než je tomu v případě KS s pH = 11.

4.2.7 Ludox HS-40

Zkoušení TGIS s Ludox HS-40 s Ca(NO₃)₂ projevuje podobně jako u ostatních zásaditých KS, kdy okamžitě po smíchání dochází k tvorbě významné sraženiny v celém objemu gelu v testovaných koncentracích 0,1M - 1M. Při testování 1M NaCl nedochází ke gelaci v časovém okně při množství GČ do 40 %. Zvýšením koncentrace na 2M NaCl je možné dosáhnout v časovém okně doby gelace 39-23 minut při množství GČ 13-15 %. Významnou odlišností průběhu gelace je tvorba nekompaktního měkkého gelu. Zvýšení koncentrace na 3M NaCl vede v testovaném

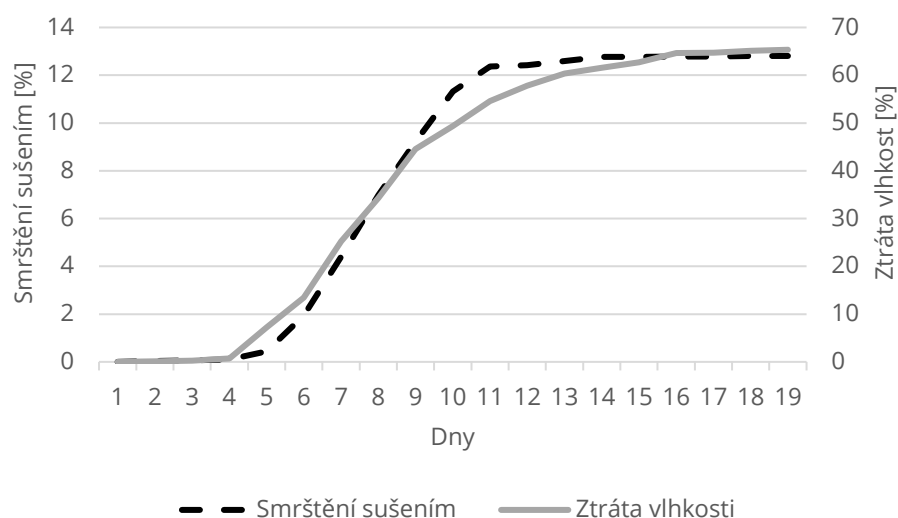
rozmezí k tvorbě gelové krusty na povrchu KS. Gelační křivky jsou prezentovány na následujícím Obr. 22.



Obr. 22: Závislost doby gelace na množství gelačního činidla přidaného do Ludox-HS40. Testování 1M NH₄Cl vede ke gelaci s podobným průběhem jako v případě 2M NaCl. Jako optimální dávka gelačního činidla se jeví 17 %, při které je dosaženo gelace za 20 minut. Stejného výsledku je dosaženo i z pohledu charakteru gelu, který je nekompaktní a měkký. Zvýšení koncentrace na 2M a 3M NH₄Cl vede k tvorbě gelové krusty na povrchu KS.

4.3 Sušení křemičitého gelu

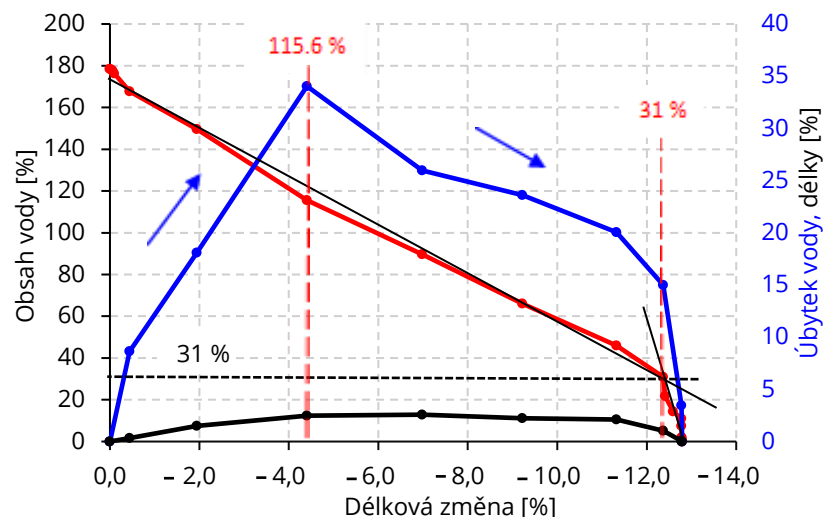
Po gelaci křemičitého solu nastává další fáze úpravy připraveného gelu - sušení. Sušením křemičitého gelu vzniká xerogel, který je možné dále upravovat za zvýšené teploty. Jako reprezentativní vzorek průběhu sušení gelu a transformaci na xerogel je prezentován gel připravený v kapitole 4.2.3. (Köstrosol 1530 KD s gelačním činidlem 3M NH₄Cl v dávce 5 %). První fází je volnoprostorové sušení křemičitého gelu v laboratoři při teplotě okolí 25 °C, které je uvedeno na Obr. 23.



Obr. 23: Proces volnoprostorového sušení gelu vyjádřený smrštěním sušením a ztrátou vlhkosti gelu.

Připravený gel byl po odformování po 24 hodinách od začátku gelace a následně byl umístěn na kovový rošt. Voda jako disperzní prostředí první čtyři dny odchází z gelu v minimální míře, v této fázi stále dochází k polykondenzačním reakcím uvnitř gelu. Celkové smrštění je v tuto fázi 0,1 %. Po čtyřech dnech volnoprostorového sušení dochází ke zlomu a během pátého dne začíná významný odchod vody společně s významným smrštěním. V období 5-12 dnů dochází k nejvyššímu smrštění gelu, celkové smrštění je 12,4 %. Ztráta hmotnosti v toto období je 57,1 %. Během následující etapy sušení je možné pozorovat vyšší stabilizaci rozměrů gelu, smrštění sušením je 0,39 %. Vyšší úbytek hmotnosti se projevuje až do 15 dne, kdy je ve struktuře gelu obsaženo 0,67 % vody. Celkové smrštění je 12,8 %.

Ve druhé fázi probíhalo sušení v sušárně při teplotě 110 °C byla periodicky zaznamenána hmotnost vzorku a jeho dimenze. Celkový vstupní obsah vody vyjádřený jako hmotnostní poměr k sušině byl 179 %. Během sušení je možné pozorovat podobný průběh, který je možné připodobnit průběhu sušení jílových materiálů viz následující Obr. 24.



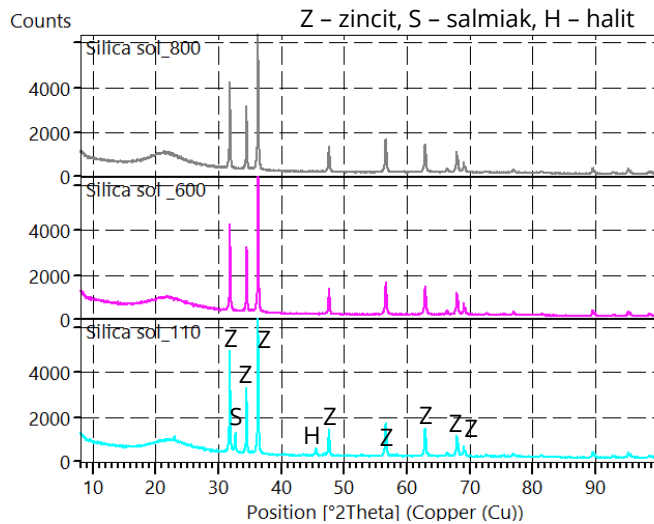
Obr. 24: Proces přeměny gelu na xerogel – průběh lineárních změn během procesu sušení

S poklesem obsahu vody ve struktuře gelu začíná probíhat významné smrštění. Tento pokles je zastaven v určitém bodě obsahu vody v materiálu – kritickém obsahu vody. Jako kritický obsah vody ve struktuře gelu byla stanovena hodnota 31,0 %. Při poklesu obsahu vody ze 115,6 % na 46,0 % je možné pozorovat konstantní průběh lineárních změn materiálu. Celkové lineární změny při přeměně gelu na xerogel jsou -12,8 %. V poslední fázi sušení (od kritického bodu) probíhá odstranění vody při sušení bez významného smrštění, které činí pouze 1,8 %.

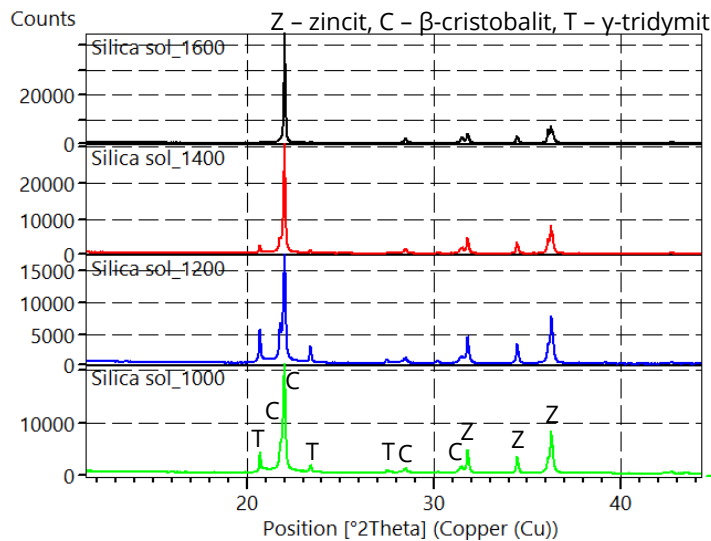
4.4 Mineralogické složení a mikrostruktura

Vybraný gel, který se jeví na základě získaných výsledků jako potenciálně vhodný k dalšímu testování, Köstrosol 1530 KD s gelačním činidlem 3M NH_4Cl v dávce 5 %, byl vysušen a získán xerogel (sušení při teplotě 110 °C po dobu 24 hodin). Následně byl vypálen na teploty 600, 800, 1000, 1400 a 1600 °C s izotermickou dobou výdrže 300 minut a teplotním nárůstem 4 °C/min a následným pozvolným chlazením. Mineralogické složení bylo stanoveno pomocí XRD analýzy a kvantitativní zastoupení jednotlivých fází pomocí Rietveldovy metody s využitím vnitřního standardu zinkitu (ZnO). Xerogel po vysušení obsahuje amorfni fázi, halit (NaCl) a salmiak (NH_4Cl). Amorfni fáze ve formě SiO_2 je přítomna z křemičitého solu s projevem na záznamu rentgenoamorfni vlnou s maximem na 22,5 ° 2 θ , salmiak byl do vzorku vnesen jakožto gelační činidlo. Halit je přítomen jako složka, která zreagovala z volného Na^+ ,

kteřé stabilizuje křemičitý sol, a s gelačním činidlem NH_4Cl . V záznamu je také detekován vnitřní standard ve formě zincitu. Vzorky vypálené na teploty $600\text{ }^\circ\text{C}$ a $800\text{ }^\circ\text{C}$ pak obsahují pouze amorfnní fázi, jelikož došlo k sublimaci halitu a salmiaku viz Obr. 25.

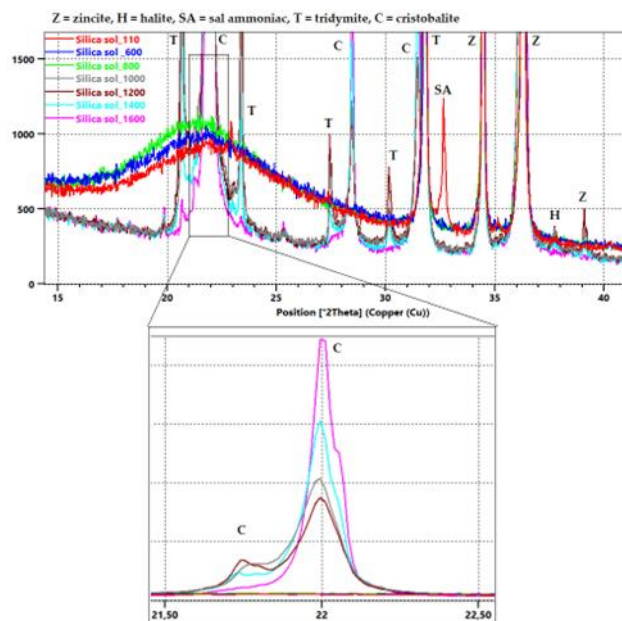


Obr. 25: XRD difraktogram xerogelu po vysušení a výpalu na teploty $600\text{ }^\circ\text{C}$ a $800\text{ }^\circ\text{C}$



Obr. 26: XRD difraktogram se zaměřením na teploty $1000\text{ }^\circ\text{C}$, $1200\text{ }^\circ\text{C}$, $1400\text{ }^\circ\text{C}$ a $1600\text{ }^\circ\text{C}$

Vzorky vypálené na $1000\text{ }^\circ\text{C}$, $1200\text{ }^\circ\text{C}$, $1400\text{ }^\circ\text{C}$ a $1600\text{ }^\circ\text{C}$ obsahují ve své struktuře γ -tridymit a β -cristobalit viz Obr. 26. S rostoucí teplotou výpalu dochází ke zvyšování intenzity hlavního píku β -cristobalitu viz Obr. 27. Je tedy možné předpokládat, že s rostoucí teplotou výpalu dochází ke zvyšování obsahu β -cristobalitu na úkor γ -tridymitu a amorfnní fáze.



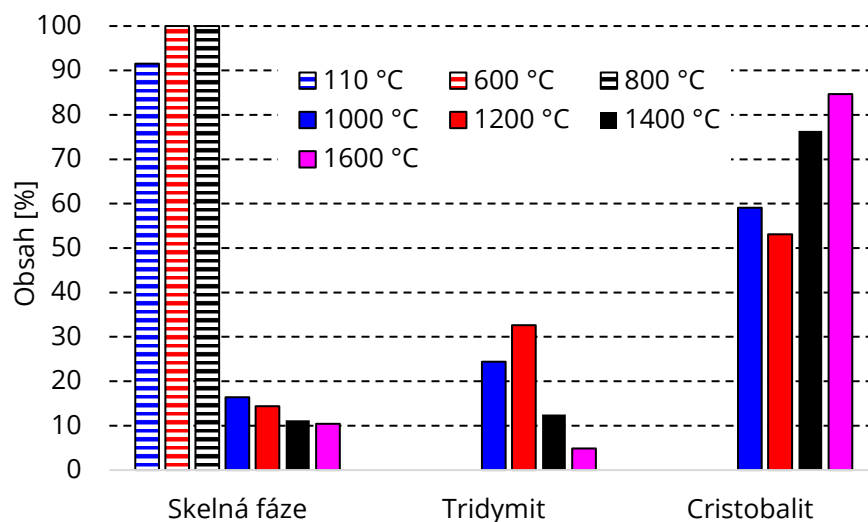
Obr. 27: XRD difraktogram se zaměřením na sekci 15-40° 2θ analyzovaných vzorků vysušeného xerogelu a po výpalu na určené teploty, zvětšená oblast 21.5-22.5° 2θ

V Tab. 3. je uvedeno mineralogické složení xerogelu po výpalu na určené teploty pomocí Rietveldovy metody.

Tab. 3: Mineralogické složení xerogelu po výpalu

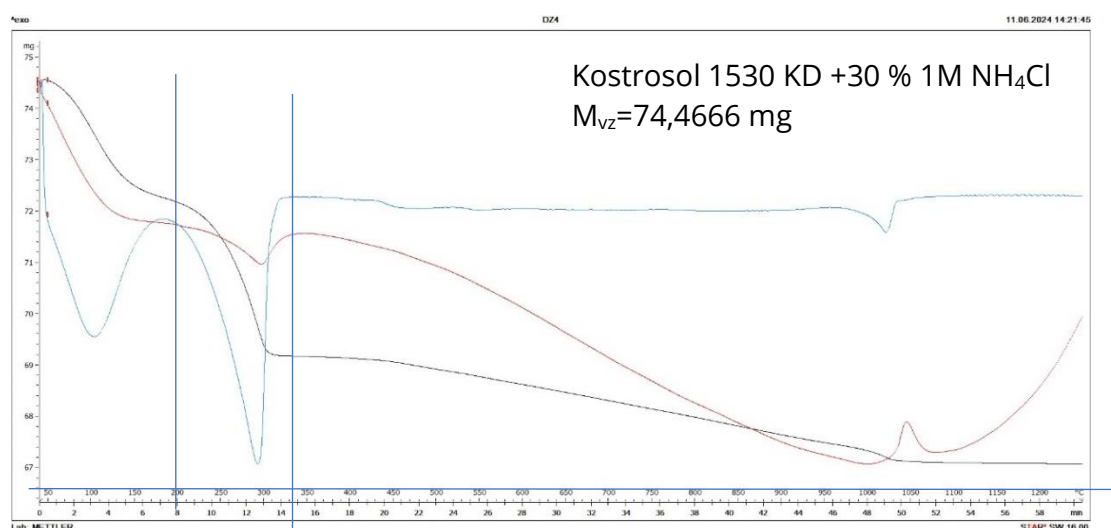
Fázové složení [%]	Teplota výpalu						
	110 °C	600 °C	800 °C	1000 °C	1200 °C	1400 °C	1600 °C
Halit	4,39	–	–	–	–	–	–
Salmiak	4,13	–	–	–	–	–	–
β-tridymit	–	–	–	24,42	32,57	12,45	4,89
β-cristobalit	–	–	–	59,15	53,06	76,40	84,70
Amorfní fáze	91,48	100,00	100,00	16,43	14,37	11,15	10,41

Při teplotě výpalu 1000 °C již dochází ke krystalizaci fází oxidu křemičitého, γ-tridymitu a β-cristobalitu. Následný nárůst teploty na 1200 °C má za následek úbytek amorfní fáze o 2 %, stejně tak klesá obsah β-cristobalitu o 6 % za současného růstu obsahu γ-tridymitu. Po výpalu při teplotách 1400 °C a 1600 °C byl identifikován jako výrazně majoritní složka β-cristobalit s obsahem 76,4 %, respektive 84,7 % v analyzovaném vzorku, dochází k modifikační přeměně z γ-tridymitu na β-cristobalitu. Zastoupení jednotlivých minerálů a skelné fáze je uvedeno na Obr. 28.



Obr. 28: Srovnání obsahu skelné fáze, γ -tridymitu a β -cristobalitu po výpalu na různé teploty

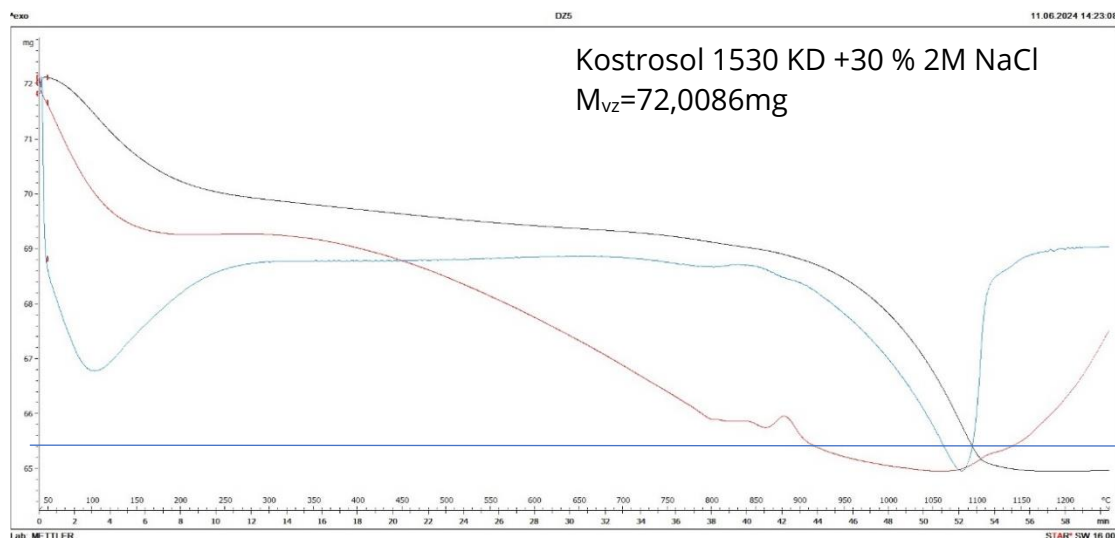
Výsledky rentgenové difrakční analýzy byly doplněny výstupy z diferenční termické analýzy, která popisuje chování xerogelu při výpalu do 1200 °C na Obr. 29. Při použití NH_4Cl , jako gelačního činidla docházelo do teploty 250 °C k úniku fyzikálně vázané vody, následoval rozklad NH_4Cl v intervalu teplot 180 °C – 320 °C. Při výpalu na 1050 °C docházelo ke vzniku cristobalitu. Je možné jasně identifikovat exotermický pík.



Obr. 29: Termická analýza vzorku Köstrosol 1530 KD a gelačního činidla 1M NH_4Cl

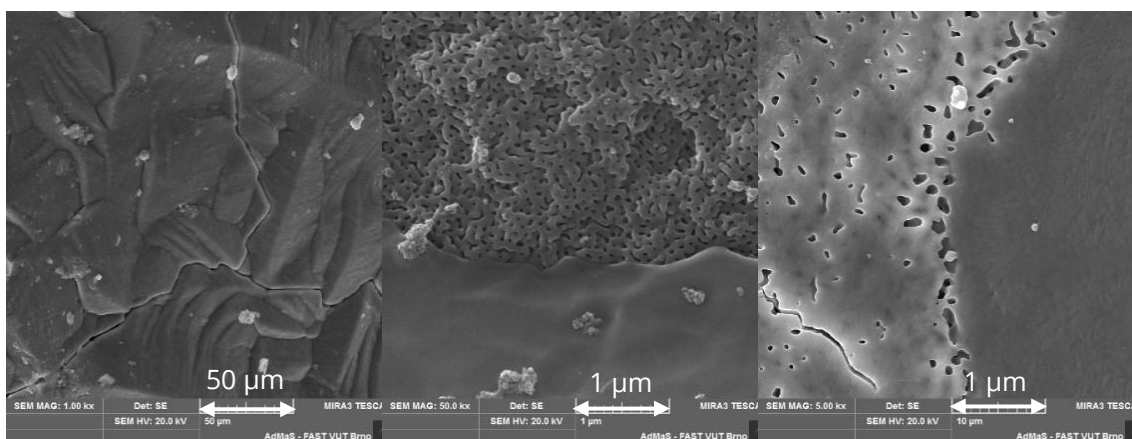
Při použití NaCl , jako gelačního činidla, docházelo do teploty 250 °C k úniku fyzikálně vázané vody, při teplotě 870 °C je možné identifikovat exotermické píky

charakteristické pro vznik tridymitu a při teplotě 1050 °C, možné identifikovat exotermické píky charakteristické pro vznik cristobalitu, na Obr. 30. Rozpad chloridu sodného je doprovázen poklesem hmotnosti vzorku v intervalu teplot 850 – 1150 °C.



Obr. 30: Termická analýza vzorku Köstrosol 1530 KD a gelačního činidla 2M NaCl

Mikrostruktura byla analyzována pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu Tescan MIRA 3. Vnitřní struktura xerogelu vypáleného na teplotu 800 °C neobsahuje žádnou krystalickou fázi a vykazuje původní strukturu gelu, která je amorfní viz Obr. 31a.



a) 110 °C, zvětšení 1 000x b) 800 °C, zvětšení 50 000x c) 1600 °C, zvětšení 5 000x

Obr. 31: Vliv teploty výpalu na mikrostrukturu xerogelu

S rostoucí teplotou výpalu klesá obsah amorfnní fáze na úkor minerálů γ -tridymitu a β -cristobalitu, které krystalizují z amorfnní fáze. Při teplotách výpalu vyšších než 1200 roste obsah β -cristobalitu na úkor γ -tridymitu. Zdánlivá pórovitost analyzovaného vzorku se snižuje, vliv zvýšení teploty na původní struktuře xerogelu je možné pozorovat na Obr. 31b a Obr. 31c.

4.5 Vyhodnocení ETAPY I

Jako nevhodná se při testování projevila prášková gelační činidla, jelikož při jejich kontaktu s křemičitým solem dochází k okamžité tvorbě sraženiny.

Jako nevhodné křemičité soly se pro gelaci gelačními činidly projevily Köstrosol WA 1530 a Köstrosol K 1530. Jedná se o kyselé křemičité soly s pH v rozmezí 2-4 a jejich gelace probíhá v delším časovém úseku než u zásaditých křemičitých solů. Jako nevhodná gelační činidla je na základě výsledků možné označit CaCl_2 , MgCl_2 . Jejich použití vede k okamžité tvorbě sraženiny, která je nerozpustná a nelze ji dispergovat. Jako vhodné systémy KS a GČ je možné označit Köstrosol 1530 KD s gelačním činidlem 3M NH_4Cl v dávce 5 % a Köstrosol 1540 KD s gelačním činidlem ROK10 v dávce 4,2 %. Další systémy již obsahují vyšší množství gelačního činidla ve formě roztoku (13-25 %), do systému se tím vnáší 3-5x více vody, čímž je podpořena tvorba pórovitosti. Z tohoto pohledu se jeví jako méně vhodné.

V další fázi této etapy bylo studováno chování křemičitého gelu za zvýšených teplot. Při sušení dochází k významným délkovým změnám, v amorfnní struktuře gelu dochází ke krystalizaci gelačních činidel a ke smrštění. Výsledným produktem sušení je xerogel. Zvýšení teploty vede k rozkladu krystalických sloučenin, do teploty 800 °C je struktura vypáleného xerogelu amorfnní. Další zvyšování teploty vede ke krystalizaci β -cristobalitu a γ -tridymitu, a od teploty 1400 °C k rekrystalizaci γ -tridymitu na β -cristobalit, které s rostoucí teplotou převažují nad amorfnní fází. Obsah rentgenamorfnní fáze po výpalu po výpalu na 1600 °C je 10,4 %.

Výstupem první etapy je systém křemičitého solu Köstrosol 1530 KD a gelačního činidla 3M NH_4Cl v dávce 5 %.

5 ETAPA II – Testování jemnozrnných past

Ve druhé etapě na základě získaných poznatků probíhal návrh jemnozrnných past. Cílem bylo navrhnout takové složení jemnozrnné pasty, které bude mít potenciál pro přípravu hutného žárobetonu. Předpokladem je vysoký obsah mullitu a nízké délkovým smrštění.

Jako vstupní suroviny byly použity reaktivní oxidy hlinité, tabulární aluminy a mikrosilika, které jednotlivě sloužily jako základní suroviny pro přípravu jemnozrnné pasty. Následně byly připraveny a testovány vícekomponentní pasty. Důležitou součástí této etapy bylo stanovení vlastností laboratorních vzorků jak bez tepelné expozice, tak po výpalu, zejména tedy fyzikálně mechanických a žárových vlastností. Byla také prováděna RTG difrakční analýza k získání informací o mineralogickém složení vypálených vzorků. Vyžita bude také rastrovací elektronová mikroskopie pro analýzu vnitřní struktury materiálu. Na základě vyhodnocení výsledků této etapy byla vybrána vícekomponentní pasta (systém sol + gelační činidlo + jemnozrnný matrix), na jejíž základu je navržena nová receptura hutného žárobetonu.

5.1 Použité suroviny

Pro přípravu jemnozrnného matrixu byly vybrány suroviny, které mají předpoklad použití za vysokých teplot a vyznačují se vysokou čistotou.

Tabulární korund, jako zdroj Al_2O_3 , s vysoce teplotně stabilní s vyvinutou krystalovou strukturou $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ve formě prášku se získává Bayerovým procesem a výpalem na teplotu 1900-1950 °C, při které je dosaženo plně slinuté struktury. V rámci disertační práce byly vybrány tyto tabulární korundy:

- T60/T64 -325 mesh od výrobce Almatiss, Ludwigshafen, Německo. Označení v dalším textu TA 325.
- NABALOX NO 325 od výrobce Nabaltec, Schwandorf, Německo. Označení v dalším textu NO 325.

Reaktivní alumina je jemně mletý oxid hlinitý, který z pohledu granulometrie obsahuje 20-90 % zrn menších než 1 μm . Podle distribuce velikosti částic se dělí na monomodální (jedna významná množina částic okolo střední hodnoty velikosti částic d_{50}) a multimodální (více než jedna významná množina částic, která nekoresponduje se střední hodnotou částic d_{50}). Výroba probíhá kalcinací boehmitu při teplotě 1200–1250 °C. V rámci disertační práce byly vybrány tyto reaktivní aluminy:

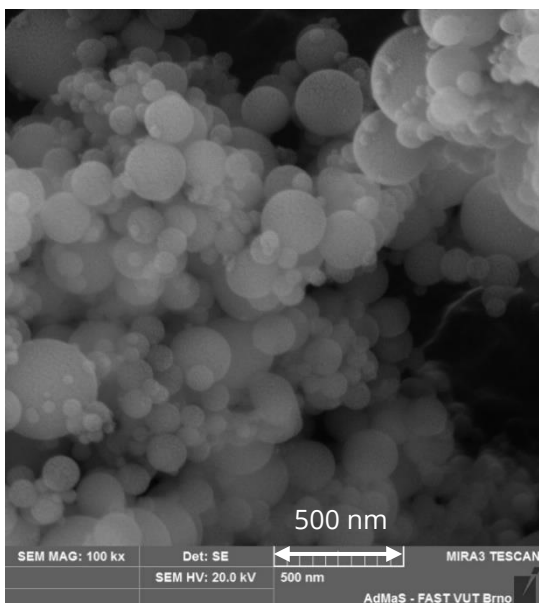
- NABALOX NO 625-10 od výrobce Nabaltec, Schwandorf, Německo. Monomodální. Označení v dalším textu NO 625.
- NABALOX NO 652 od výrobce Nabaltec, Schwandorf, Německo. Bimomodální. Označení v dalším textu NO 652.

Mikrosilika byla vybrána jako zdroj SiO_2 . Díky amorfní fázi je v prostředí s obsahem Al_2O_3 schopna pozitivně ovlivnit tvorbu mullitu. V rámci disertační práce byla vybrána mikrosilika:

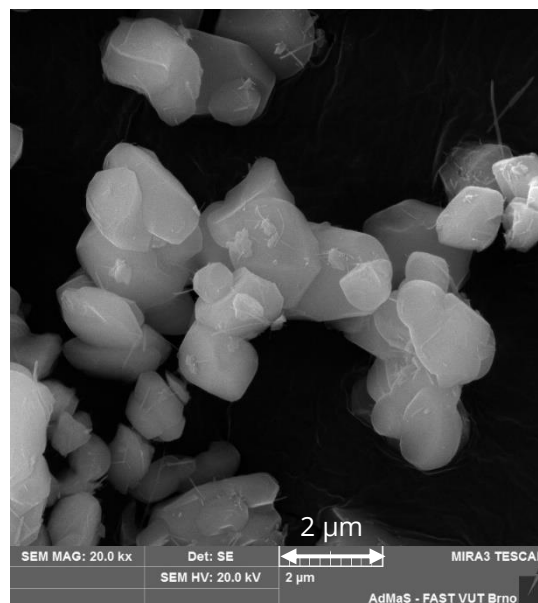
- Elkem 983 B od výrobce Elkem, Skøyen, Norsko. Označení v dalším textu E 983.

5.2 Mikrostruktura a chemické složení jemnozrnných surovin

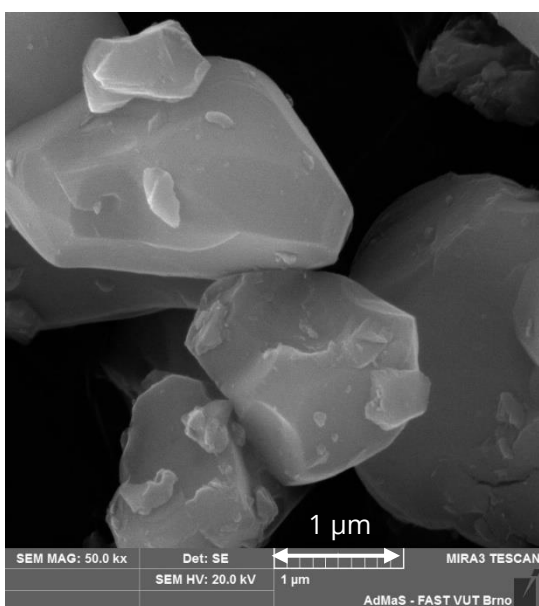
Morfologie zvolených vstupních surovin byla analyzována pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu Tescan MIRA3. Mikrostruktura vybraných surovin se nachází na Obr. 32a-d. Velmi jemné částice vysoce čistých vstupních surovin mají tendenci tvořit aglomeráty. Mikrosilika, E 983 (Obr. 32a), obsahuje typické kulovité částice a velikostí částic v intervalu 0,05–0,4 μm .



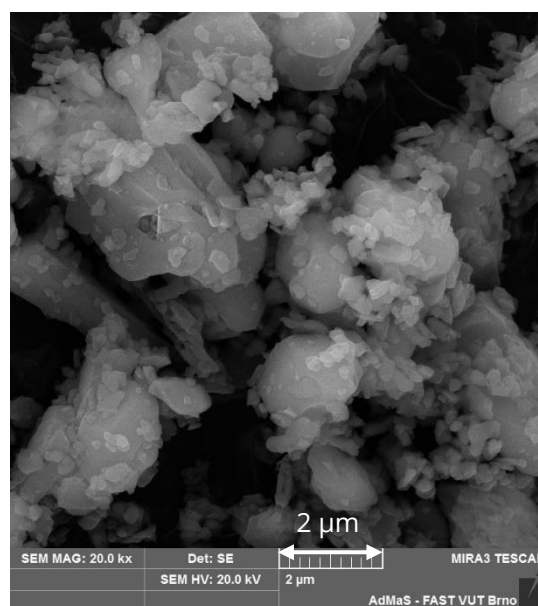
a)



b)



c)



d)

Obr. 32: Mikrofotografie z rastrovacího elektronového mikroskopu vysoce čistých surovin
(a) E 983, (b) NO 325, (c) NO 625, (d) NO 652

Tabulární korund, NO 325 (Obr. 32b), se vyznačuje částicemi nepravidelných tvarů se zaoblenými hranami a velikostí částic 1-5 μm s nahodilými jehlicemi na povrchu kompaktního zrna. Ze snímku je zřejmé, že se jedná o surovinu s monomodální distribucí částic. Reaktivní alumina, NO 625 (Obr. 32c) je tvořena částicemi nepravidelného tvaru s ostrými hranami a velikostí 1-4 μm , ze snímku je také patrné,

že se jedná o surovinu s monomodální distribucí částic. Reaktivní alumina, NO 652 (Obr. 32d), je rovněž tvořena částicemi nepravidelného tvaru. Ze snímku je patrné, že se jedná o surovinu s bimodální distribucí částic. První množina částic se vyznačuje velikostí 0,2-0,5 μm , druhá množina částic má velikost v rozmezí 2-5 μm . Chemické a mineralogické složení vstupních surovin, které bylo stanoveno v počáteční fázi této etapy a je uvedeno v následující Tab. 4. Velikost částic a měrný povrch jsou převzaty z technických listů výrobců.

Tab. 4: Charakteristické parametry použitých surovin

Chemické složení [%]	TA 325	NO 325	NO 625	NO 652	E 983
SiO ₂	0,09	0,01	0,01	0,01	98,66
Al ₂ O ₃	99,55	99,43	99,63	99,65	0,04
TiO ₂	-	-	0,02	-	0,01
Fe ₂ O ₃	0,01	0,04	0,04	0,03	0,07
CaO	-	0,40	0,17	0,14	0,62
MgO	-	0,02	0,02	0,04	0,04
K ₂ O	-	0,03	0,04	0,05	0,55
Na ₂ O	0,35	0,07	0,07	0,08	0,01
Mineralogické složení [%]					
β -křemen	-	-	-	-	0,26
α -korund	94,98	98,90	100,00	100,00	-
Diaoyudaoite	5,02	1,10	-	-	
Amorfní fáze	-	-	-	-	99,74
Velikost částic [μm]					
D ₁₀	0,7	0,7	0,5	0,5	-
D ₅₀	3,0	3,0	2,7	3	-
D ₉₀	7,2	4,5	7,5	5,5	-
Měrný povrch [$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$]					
	3,5	1,5	1,2-1,8	3,0	2,2

Všechny testované suroviny se vyznačují vysokou čistotou s hlavním oxidem, jehož obsah je vyšší než 98,5 %. Majoritní fází surovin s vysokým obsahem Al₂O₃ je

α -korund. U tabulárních korundů, TA 325 a NO 325, byl ve struktuře detekován minoritní minerál diaoyudaoite [85] $\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, který je označován jako fáze β -korundu, kdy obsažený oxid sodný pochází z Bayerova procesu výroby korundu. Mikrosilika E 983, která je zdrojem SiO_2 , z mineralogického hlediska obsahuje 99,74 % amorfní fáze s minoritním obsahem β -křemene.

5.3 Jednokomponentní pasty

V první fázi byly vybrané složky jemnozrnného matrixu samostatně testovány v kombinaci s křemičitým solem Köstrosol 1530 KD, jako gelační činidlo bylo vybráno 3M NH_4Cl v dávce 5 %. V malé kádince bylo ručním mícháním smíseno 100 g jemnozrnné složky a 30 % křemičitého solu. Tato dávka KS se při úvodním testování projevila jako nedostatečná u všech materiálů. Při testování bylo nutné pro každý materiál individuálně stanovit optimální poměr jemnozrnného materiálu a křemičitého solu. Cílem je příprava pasty, kterou je možné odlévat do formy. Pro stanovení konzistence byla použita zkouška rozlití podle normy ČSN EN 1402-4. Optimální množství solu pro každou jemnozrnnou surovinu a doba gelace je stanovena v Tab. 5.

Tab. 5: Stanovení optimálního množství solu při konstantním rozlití

Surovina	Optimální množství solu [%]	Rozlití [%]	Doba gelace [min]
TA 325	35,6	180	5
NO 625	42,7	180	3
NO 325	44,2	180	5
NO 652	38,1	180	3
E 983	120	180	2

Při zachování poměru KS a gelačního činidla dochází po přidání jemnozrnné složky do systému k významnému snížení doby gelace z 26 minut na 2-4 minuty v závislosti na typu suroviny. Nejkratší doba gelace byla stanovena pro surovinu E 983, v systému dochází ke zvýšení obsahu amorfního oxidu křemičitého a tím ke zvýšení

reaktivity systému. Nejdelší doba gelace byla stanovena u past, jejichž výchozí surovina je tabulární korund.

5.3.1 Sušení a výpal

Připravené jednokomponentní pasty byly odlity do silikonových forem s rozměry 20x20x120 mm. Ve formě byly ponechány 24 hodin a následně odformovány. Proběhlo volnoprostorové sušení po dobu 24 hodin po kterém následovalo vysušení v laboratorní sušárně při teplotě 110 °C po dobu 24 hodin. Délkové změny po vysušení jsou uvedeny v Tab. 6.

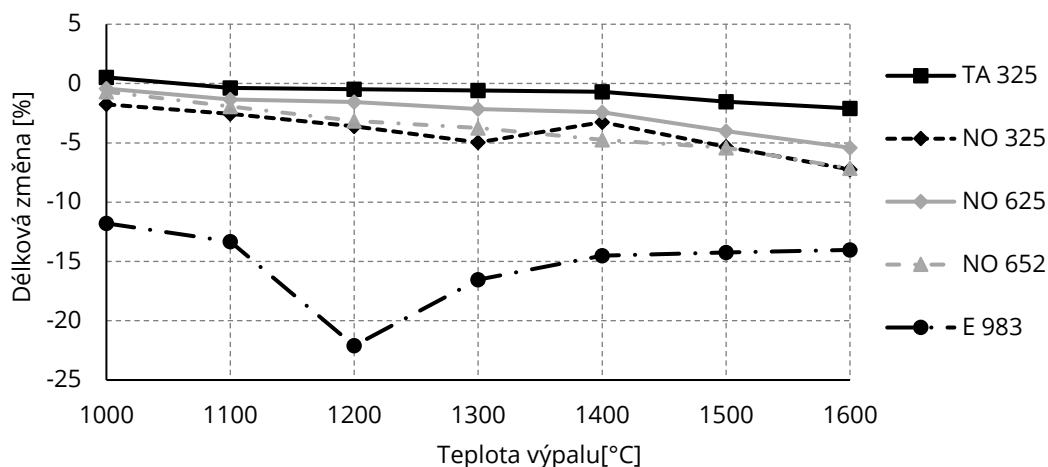
Tab. 6: Smrštění sušením jednokomponentních past

Jednokomponentní pasta	Délková změna [%]
TA 325	-3,3
NO 625	-5,5
NO 325	-5,9
NO 652	-6,0
E 983	-10,3

Všechny testované pasty vykazují po vysušení smrštění. Nejnižší smrštění sušením 3,3 % podle předpokladů vykazuje pasta TA 325. Stejný předpoklad byl u pasty NO 325, nicméně vykazuje o 2,5 % vyšší smrštění sušením, což může být způsobeno vyšším množstvím KS, který bylo nutné dávkovat pro dosažení stejné konzistence. Vyšší hodnoty byly stanovené pro pasty založené na reaktivní alumině a to 5,49 % a 5,89 %. Významně vyšší smrštění je možné pozorovat u pasty E 983, což je způsobeno významně vyšším množstvím použitého KS použitého pro dosažení stejné konzistence pasty.

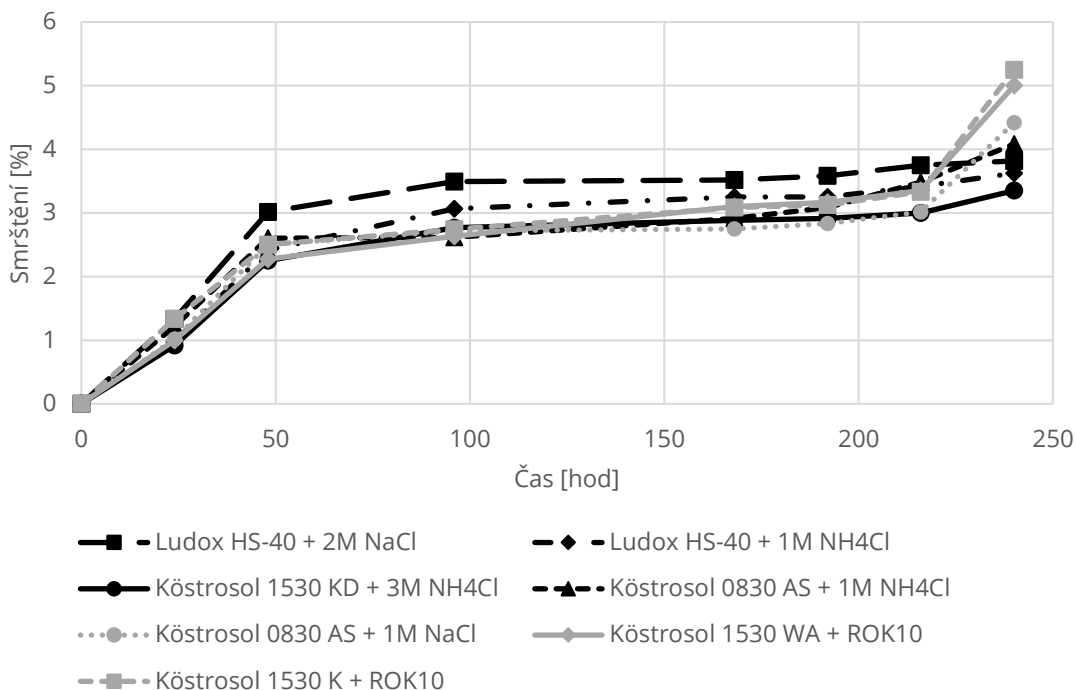
Chování jedno komponentních past při výpalu je možné pozorovat na Obr. 33. Režim výpalu v této fázi 1000-1600 °C s izotermickou výdrží 300 minut na maximální teplotě a teplotním nárůstem 4 °C/min a následným pozvolným chlazením. Výsledky ukazují, že vlivem výpalu dochází k nárůstu smrštění u všech past mimo E 983. Pasta

TA 325, podle teoretického předpokladu vlivem velmi vysoké teploty výpalu vstupní suroviny (tzv. mrtvý výpal), vykazuje maximální smrštění 2,1 %.



Obr. 33: Vliv teploty výpalu na délkové změny jednokomponentních past

Nejvyšší smrštění je možné pozorovat při všech testovaných teplotách v případě pasty E 983, při teplotě výpalu 1000 °C bylo stanoveno smrštění 11,8 %. Maximální smrštění 22,1 % bylo stanoveno po výpalu na výpalu 1200 °C. Od této teploty výpalu dochází k pozvolnému nárůstu objemu v intervalu teplot 1200 °C až 1600 °C o 8 % na rozdíl od past na bázi Al_2O_3 , které dále mírně smršťují.



Obr. 34: Vliv teploty výpalu na délkové změny jednokomponentních past

Při testování volnoprostorového sušení byly použity soly z první etapy s mikroplnivem NO 652, při konstantní dávce gelačního činidla 5 % viz Obr. 34. Po 216 hodinách následovalo sušení v laboratorní sušárně při teplotě 110 °C po dobu 24 hodin. U všech testovaných past dochází k nejvýraznějšímu smrštění 2,3-3,0 % v prvních 50 hodinách volnoprostorového sušení. Do doby ukončení volnoprostorového sušení dochází k mírnému nárůstu smrštění, a to o 0,7-0,9 %. Následně po dosušení v sušárně vykazují nejvyšší smrštění vzorky obsahující gelační činidlo ROK10. Při přímém sušení v laboratorní sušárně po 24 hodinách po odformování bylo ověřena pevnost v tlaku a maximální smrštění sušením, které jsou uvedeny v Tab. 7.

Tab. 7: Pevnost v tlaku a smrštění sušením jednokomponentní pasty s NO 652

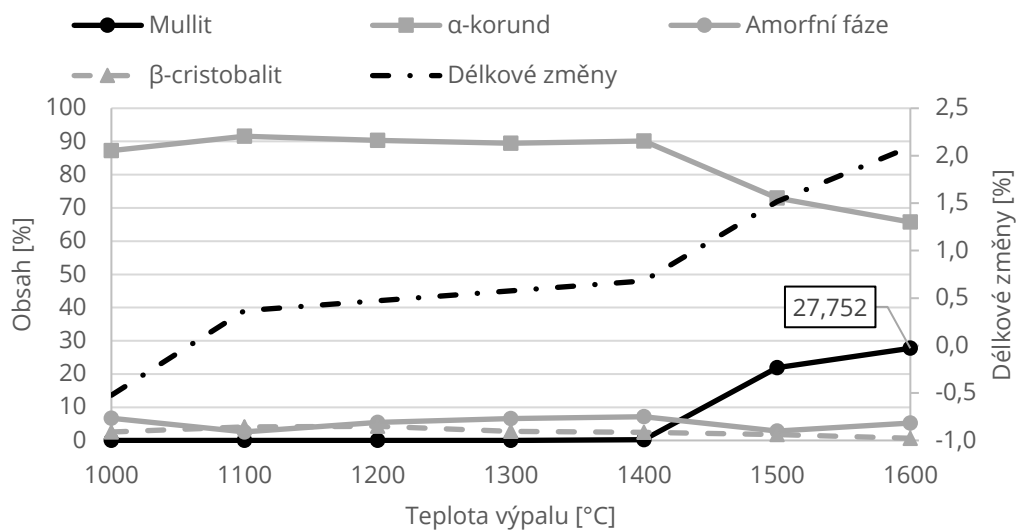
Jednokomponentní pasta		POH [MPa]	DS _{max} [%]
Sol	Gelační činidlo		
Ludox HS-40	1M NH ₄ Cl	3,4	5,3
Ludox HS-40	2M NaCl	4,9	4,9
Köstrosol 1530 KD	3M NH ₄ Cl	8,9	5,5
Köstrosol 0830 AS	1M NH ₄ Cl	1,8	5,2
Köstrosol 0830 AS	1M NaCl	1,7	6,6
Köstrosol 1530 WA	ROK10	0,5	6,8
Köstrosol 1530 K	ROK10	0,1	7,3

Legenda: POH – pevnost v ohybu, DS_{max} – maximální smrštění sušením

Z výsledků vyplývá, že sušení po 24 hodinách má vliv na zvýšení celkového smrštění sušením, oproti pozvolnému sušení, které bylo provedeno viz Obr. 34. Jako nejvhodnější se s ohledem na pevnost v ohybu po vysušení jeví past s Köstrosolem 1530 KD a gelačním činidlem 3M NH₄Cl.

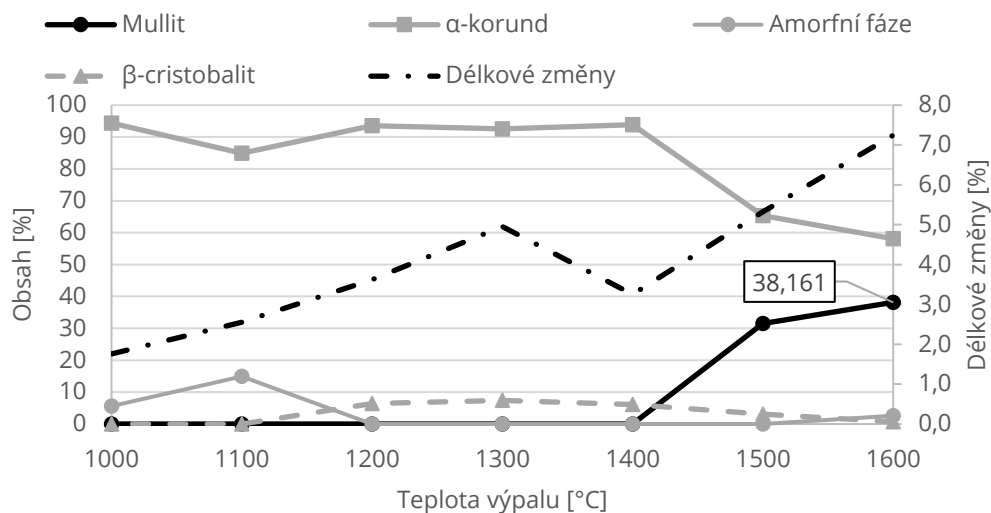
5.3.2 Mineralogické složení

Při stanovení mineralogického složení byla použita stejná metodika jako v kapitole 4.7., následující grafy prezentují mineralogické složení past po výpalu.



Obr. 35: Vliv teploty výpalu na mineralogické složení a délkové změny pasty TA 325

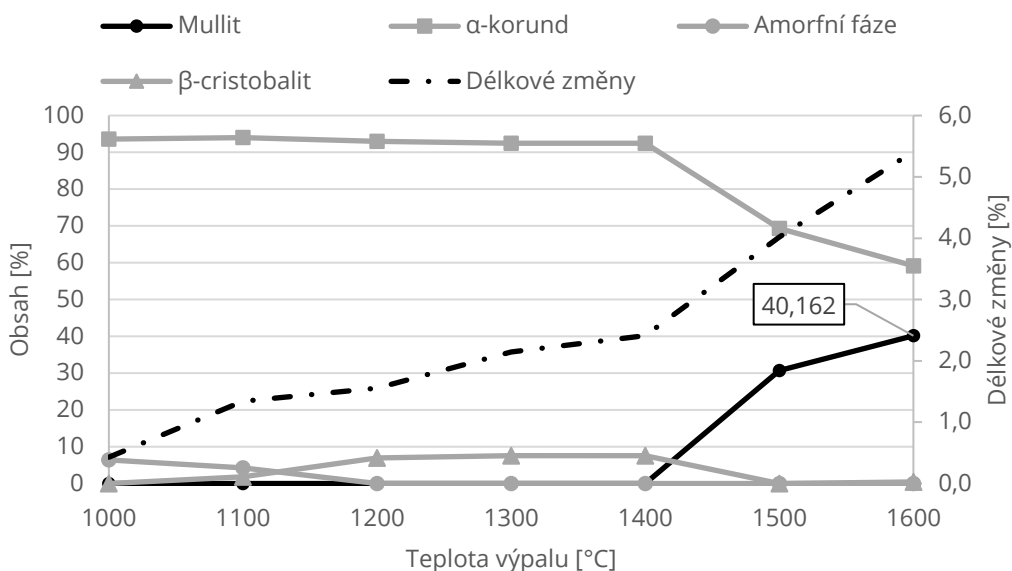
Po výpalu na 1000 °C je, při použití tabulárního korundu TA 325, v materiálu obsažen primárně α-korund (88 %) viz Obr. 35. Dále byl identifikován β-cristobalit, který vykrytalizoval z koloidního SiO₂. K reakci tabulárního korundu s SiO₂ dochází až při teplotě vyšší než 1400 °C, vzniká minerál mullit. Po výpalu na 1500 °C je jeho obsah 21 %. Maximální dosažený obsah mullitu byl 27,8 %. Celkové smrštění jemnozrnné pasty s tabulárním korundem bylo 2,1 %.



Obr. 36: Vliv teploty výpalu na mineralogické složení a délkové změny pasty NO 325

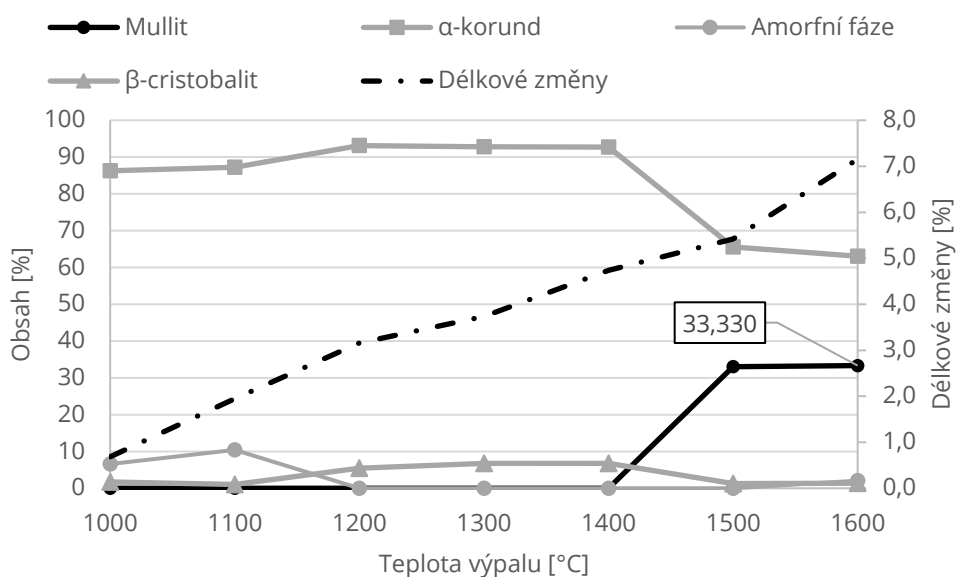
Po výpalu na 1000 °C je, při použití NO 325, v materiálu obsažen primárně α-korund (95 %) a skelná fáze viz Obr. 36. Po výpalu na 1200 °C byl identifikován β-cristobalit,

který vykrytalizoval z rentgenoamorfnní fáze SiO_2 . K reakci Al_2O_3 s SiO_2 dochází až při teplotě vyšší než $1400\text{ }^\circ\text{C}$, vzniká minerál mullit. Po výpalu na $1500\text{ }^\circ\text{C}$ je jeho obsah přes 30 %. Maximální dosažený obsah mullitu byl 38,2 %. Celkové smrštění jemnozrné pasty s NO325 bylo 7,1 %.



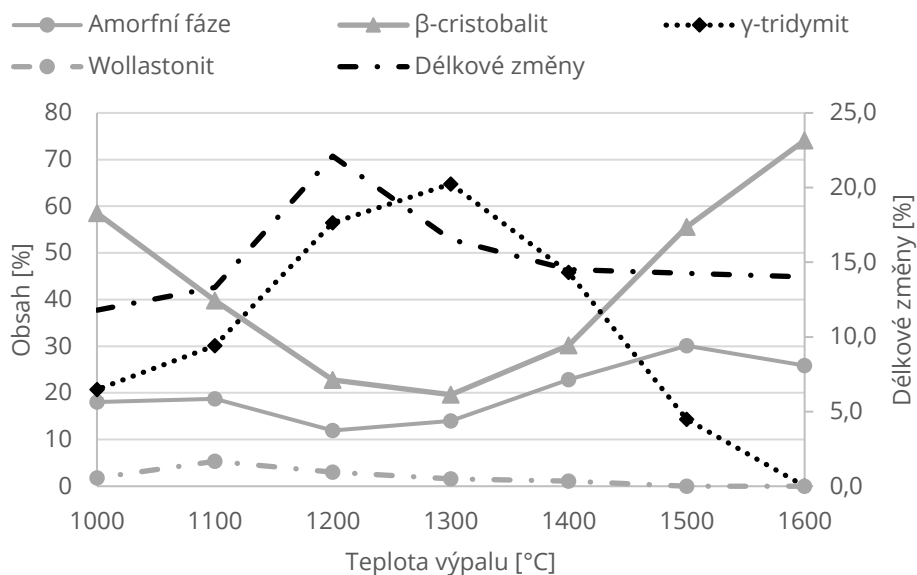
Obr. 37: Vliv teploty výpalu na mineralogické složení a délkové změny pasty NO 625

Po výpalu na $1000\text{ }^\circ\text{C}$ je, při použití reaktivního Al_2O_3 , v materiálu obsažen primárně α -korund (95 %) viz Obr. 37. Dále byla identifikována rentgenoamorfnní fáze SiO_2 . Při zvyšování teploty výpalu dochází ke krystalizaci β -cristobalitu z amorfnní fáze a po výpalu na $1200\text{ }^\circ\text{C}$ není amorfnní fáze v materiálu vůbec detekována. K reakci reaktivního Al_2O_3 s SiO_2 dochází až při teplotě vyšší než $1400\text{ }^\circ\text{C}$, vzniká minerál mullit. Po výpalu na $1500\text{ }^\circ\text{C}$ je jeho obsah, stejně jako v minulém případě 30 %. Maximální dosažený obsah mullitu byl 40,2 %. Tvorba mullitu je doprovázena výrazným smršťováním materiálu. Celkové smrštění výpalem jemnozrné pasty s reaktivním Al_2O_3 bylo 5,4 %.



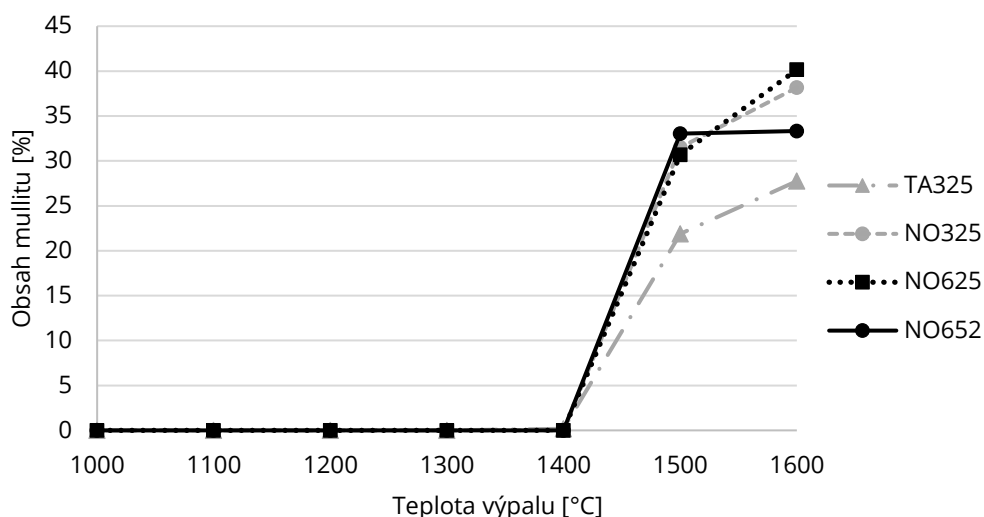
Obr. 38: Vliv teploty výpalu na mineralogické složení a délkové změny pasty NO 652

Stejný průběh vývoje mineralogického složení materiálu po výpalu byl pozorován také při použití reaktivního Al_2O_3 s označením NO652 viz Obr. 38. Při jeho použití byl zaznamenán po výpalu na 1500 °C nejvyšší obsah mullitu 33,3 %, který se dalším zvýšením teploty již nezměnil.



Obr. 39: Vliv teploty výpalu na mineralogické složení a délkové změny pasty E 983

Při použití mikrosiliky byl v materiálu po výpalu na 1000 °C obsažen β -cristobalit, γ -tridymit, wollastonit a skelná fáze jako je uvedeno na Obr. 39. Obsah tridymitu roste až do teploty 1300 °C, při dalším zvyšování teploty výpalu se γ -tridymit transformuje na β -cristobalit. Po výpalu na 1600 °C již γ -tridymit v materiálu obsažen není. Obsah β -cristobalitu je 74 % a obsah skelné fáze je 26 %.



Obr. 40: Vliv teploty výpalu na obsah mullitu v jednotlivých pastách

Kromě α -korundu je mullit jedinou vysokoteplotně stabilní fází, literatura [86] popisuje jeho pozitivní vliv na mechanické vlastnosti, rozměrovou stabilitu a vyšší odolnost proti abrazi [87].

Mullit je detekován ve zkoušených pastách od teploty 1500 °C viz Obr. 40, vzhledem k jeho vysokému obsahu je možné se domnívat, že bude v materiálu obsažen již od 1450 °C, při které dochází k reakci SiO_2 ze struktury xerogelu (respektive z primární suroviny Köstrosol 1530 KD) společně s Al_2O_3 dodaného ve formě práškových surovin. Nejvyšší obsah mullitu, který se při této teplotě výpalu dosáhnout je 33,0 % v pastě NO 652 (na bázi reaktivní aluminu). Nejnižší obsah 21,9 % je podle předpokladů stanoven v pastě TA 325, která je na bázi tabulárního korundu. Zvýšením teploty na 1600 °C je možné z testovaných surovin připravit maximální množství mullitu 40,16 %. Nejvyšší nárůst obsahu mullitu zvýšením teploty výpalu z 1500 °C na 1600 °C je možné pozorovat u pasty NO 625 o 11 %, naopak u NO 652 dochází k nárůstu pouze o 0,3 %.

5.4 Vícekomponentní pasty

V další fázi této etapy byly modelovány receptury vícekomponentních past, obsahující všechny testované jemnozrnné suroviny v předchozí etapě. Následující tabulka představuje navržené složení receptur, které je založené na výpočtu teoretického složení podle Andreasena, s použitým koeficientem $q=0,23$. Množství Köstrosolu 1530 KD a gelačního činidla 3M NH_4Cl je uváděno v nadšarži, množství gelačního činidla je uváděno v poměru ke KS. Připraveno bylo šest receptur s cílem dosáhnout maximální množství mullitu ve vypáleném střepu, jako limitní byl stanoven obsah mikrosiliky ve formě E 983 na 20 % z důvodu předpokladu vyššího smrštění. Průběh přípravy vzorků byl stejný jako v předchozí etapě, pouze místo jedné suroviny bylo proporčně použito pět vstupních surovin, složení je uvedeno v Tab. 8.

Tab. 8: Složení receptur vícekomponentních past

Surovina [%]	Receptura					
	MS10	MS12	MS14	MS16	MS18	MS20
TA 325	32,0	30,0	28,0	26,0	24,0	20,0
NO 325	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
NO 625	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0	20,0
NO 652	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
E 983	10,0	12,0	14,0	16,0	18,0	20,0
Köstrosol 1530 KD	40	40	40	40	40	40
3M NH_4Cl	5	5	5	5	5	5

5.4.1 Sušení a výpal

Režim výpalu v této fázi zvolen v rozptylu 1000-1600 °C s izotermickou dobou výdrže 300 minut a teplotním nárůstem 4 °C/min a následným pozvolným chlazením.

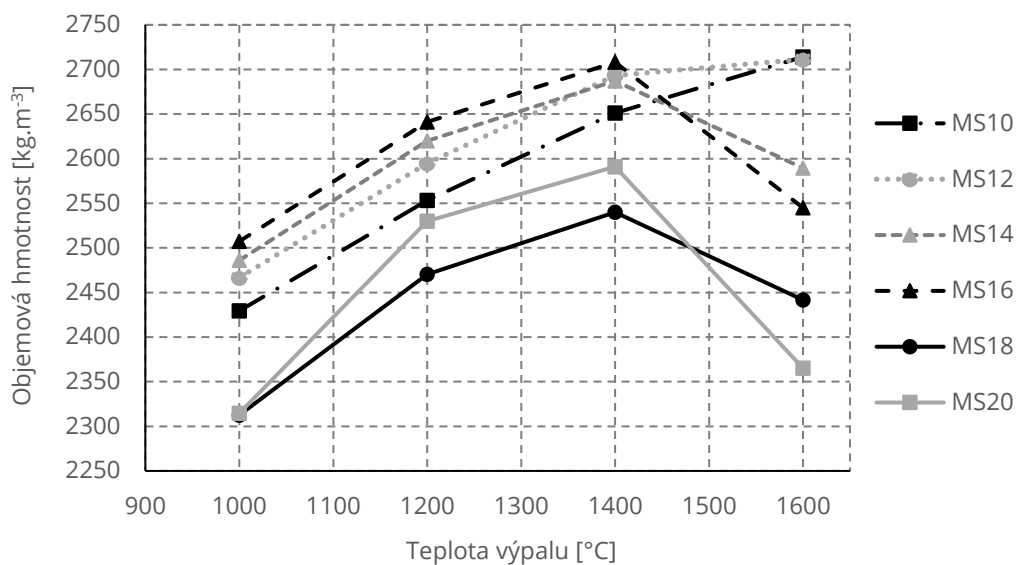
Označení MS10-MS20 prakticky značí i obsah SiO_2 v pastě viz tabulka chemického složení vícekomponentních past, jelikož jako jediný nositel SiO_2 je ve všech

recepturách použita mikrosilika. Chemické složení vícekomponentních past je uvedeno v Tab. 9.

Tab. 9 Chemické složení receptur MS10-MS20

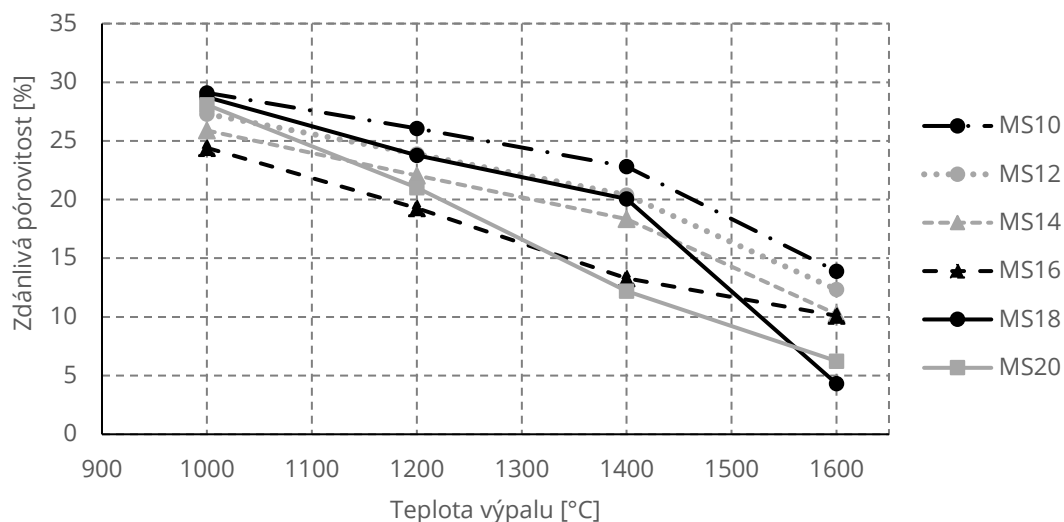
Chemické složení [%]	Receptura					
	MS10	MS12	MS14	MS16	MS18	MS20
SiO ₂	10,18	12,15	14,12	16,09	17,79	19,76
Al ₂ O ₃	89,33	87,34	85,35	83,37	81,64	79,66
TiO ₂	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
Fe ₂ O ₃	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04	0,04
CaO	0,20	0,21	0,22	0,23	0,26	0,27
MgO	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
K ₂ O	0,08	0,09	0,10	0,11	0,12	0,13
Na ₂ O	0,16	0,15	0,14	0,14	0,13	0,12

V rozmezí teplot výpalu 1000 až 1400 °C dochází k nárůstu objemové hmotnosti u všech receptur, společně s poklesem zdánlivé pórovitosti viz Obr. 41 a Obr. 42. Výpal na teplotu 1600 °C stále vykazuje trend v poklesu zdánlivé pórovitosti, nicméně zde již dochází k poklesu objemové hmotnosti u všech receptur s výjimkou MS10 a MS12.



Obr. 41: Vliv teploty výpalu na objemovou hmotnost a zdánlivou pórovitost

Jelikož zdánlivá pórovitost stále klesá, pokles objemové hmotnosti signalizuje nárůst uzavřené pórovitosti materiálu.



Obr. 42: Vliv teploty výpalu na zdánlivou pórovitost

Jev projevující se u receptur MS14-MS20 je způsoben vyšší rychlostí slinování při výpalu keramického střepe, při které dochází k uzavírání otevřené pórovitosti za vzniku uzavřené pórovitosti, případně až k nadýmání. Je možné předpokládat, že při zvýšení obsahu mikrosiliky na 25 % při teplotě výpalu 1600 °C může být dosaženo hodnoty zdánlivé pórovitosti blízké nule.

5.4.2 Mineralogické složení

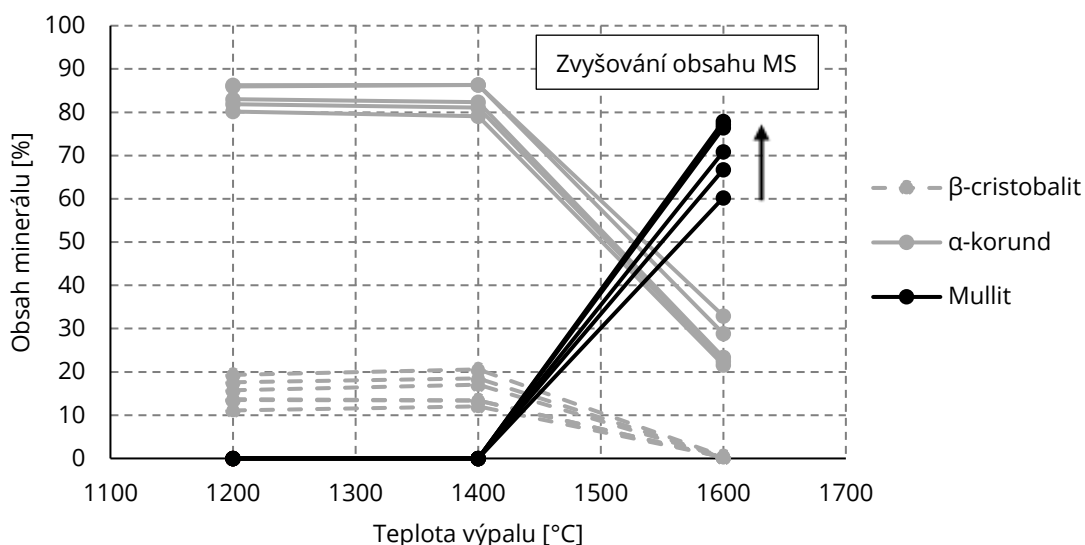
Následující Tab. 10 prezentuje mineralogické složení vícekomponentních past po výpalu. Při teplotě výpalu 1400 °C ještě nedochází ke krystalizaci mullitu, což odpovídá výsledkům předchozí etapy. Mullit je detekován až při teplotě výpalu 1600 °C. Majoritním krystalickým minerálem je po výpalu na teplotu 1200 °C α -korund, doprovázený β -cristobalitem, detekován je také residuální obsah nízkoteplotního křemene. Po výpalu na teplotu 1400 °C dochází k mírnému nárůstu obsahu β -cristobalitu a mírnému poklesu nízkoteplotního křemene, přičemž obsah α -korundu se prakticky nezměnil. Po výpalu na teplotu 1600 °C je ve všech materiálech obsažen pouze α -korund, mullit a malé množství β -cristobalitu.

Tab. 10: Mineralogické složení receptur po výpalu na vybrané teploty

Receptura	Obsah minerálu [%]									
	1200 °C			1400 °C			1600 °C			
	Q	Cr	Co	Q	Cr	Co	Q	Cr	Co	M
MS10	0,5	11,1	88,4	0,3	12,0	87,7	0	0,3	39,4	60,2
MS12	0,3	13,5	86,2	0,3	13,4	86,3	0	0,3	32,9	66,7
MS14	0,4	13,7	86	0,3	13,4	86,3	0	0,2	28,9	70,9
MS16	1,2	15,8	83,0	0,6	17,0	82,3	0	0,2	23,4	76,4
MS18	0,5	17,6	81,9	0,4	18,5	81,1	0	0,4	22,5	77,2
MS20	0,6	19,3	80,2	0,4	20,6	79,1	0	0,5	21,6	77,9

Legenda: Q - β - křemen, Cr - β - cristobalit, Co - α - korund, M - mullit

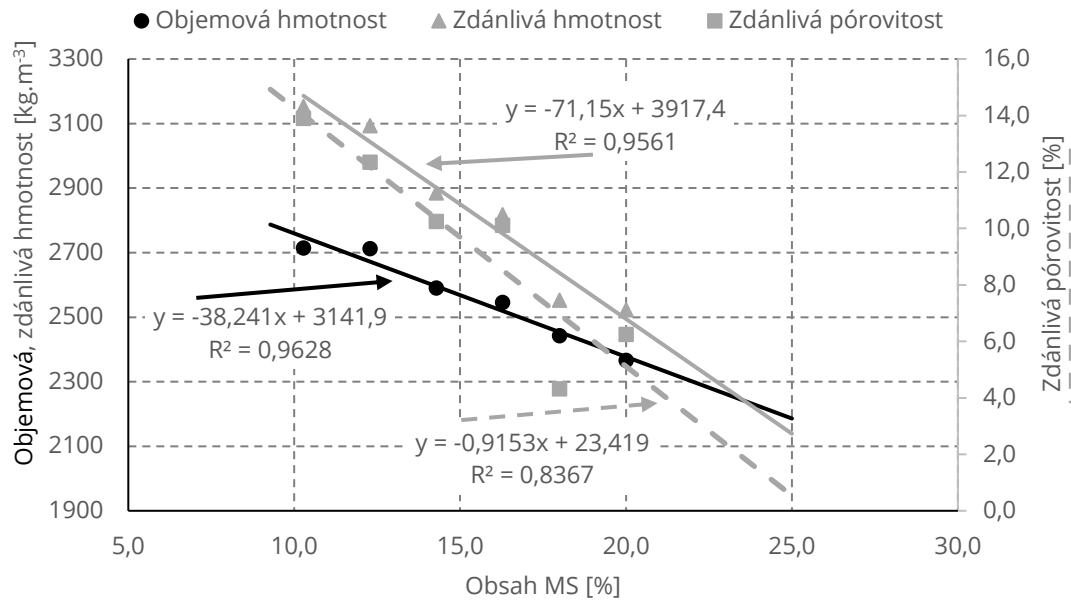
Následující Obr. 43 vycházející z mineralogického složení demonstruje vliv teploty výpalu na obsah mullitu, α -korundu a cristobalitu ve vypáleném keramickém střepe. Z výsledků je patrné, že množství vytvořeného mullitu závisí na obsahu SiO_2 v receptuře, tedy s rostoucím obsahem mikrosiliky dochází ke zvyšování mullitu ve vypáleném keramickém střepe. Maximální množství mullitu ve vypáleném střepe na teplotu 1600 °C je 77,9 %. Při zvýšení obsahu mikrosiliky a zvýšení teploty výpalu by bylo možné dosáhnout ještě vyššího obsahu mullitu ve vypáleném keramickém střepe, ovšem na úkor objemové hmotnosti a žárových a mechanických vlastností.



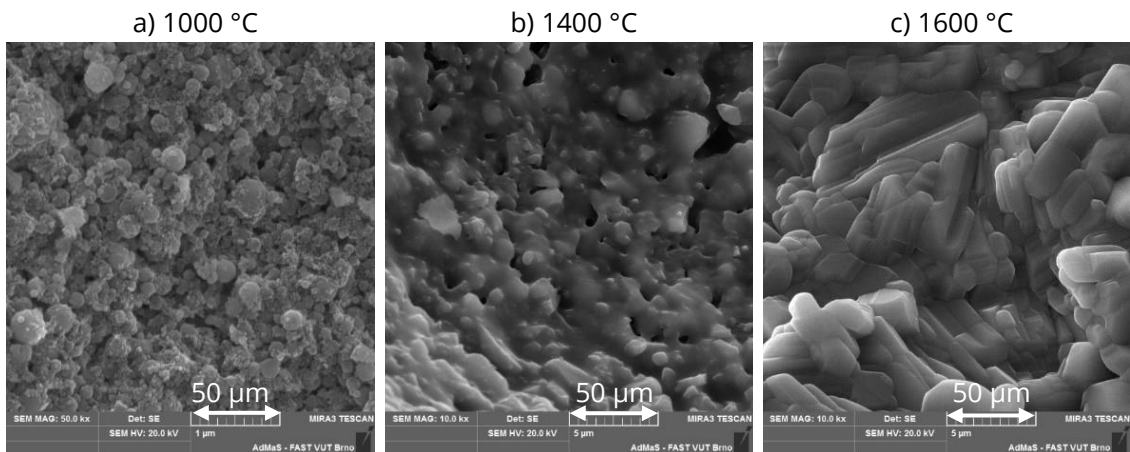
Obr. 43: Vliv teploty výpalu na obsah mullitu, korundu a cristobalitu v keramickém střepe

SF

Další zvýšení obsahu mullitu v keramickém střepe je hypoteticky možné prodloužením doby izotermické výdrže na maximální teplotě anebo zvýšením teploty nad 1600 °C jako je naznačeno na Obr. 44.



Obr. 44: Vliv obsahu mikrosiliky na zdánlivou pórovitost, zdánlivou hustotu a objemovou hmotnost po výpalu na teplotu 1600 °C.



Obr. 45: Vliv teploty výpalu na mikrostrukturu keramického střepe, receptura MS14
 Vnitřní struktura materiálu se s rostoucí teplotou stává více uzavřenou. Při teplotě výpalu 1000 °C je stále možné jasně pozorovat nezreagované částice viz Obr. 45a, z pohledu mineralogie obsahuje α-korund, skelnou fázi a nízkoteplotní křemen. Zdánlivá pórovitost keramického střepe je v této fázi vyšší než 25 % viz Obr. 44. Zvýšením teploty výpalu na 1200 °C krystalizuje skelná fáze ve formě β-cristobalitu,

příčemž obsah α -korundu a nízkoteplotního křemene zůstává beze změny. Zdánlivá pórovitost se snížila o 3 %. Při výpalu na teplotu 1400 °C je ze snímku na Obr. 45b patrné, že vznikající tavenina podporuje uzavírání pórů, což potvrzuje výsledek stanovené zdánlivé pórovitosti 18 %, přičemž hlavní krystalické fáze zůstávají bez významné změny. Po výpalu na teplotu 1600 °C na Obr. 45c jsou již zřetelné jehlicovité krystaly mullitu o velikosti 2-5 μm . V tuto fázi dochází ke změně z pohledu obsahu krystalických fází, nejvyšší je obsah mullitu 70,9 % a α -korundu (28,9 %), který zůstal nezreagovaný. Reziduální obsah 0,2 % je detekován pro minerál β -cristobalit, ovšem vzhledem přesnosti metody je však zanedbatelný.

5.5 Vyhodnocení ETAPY II

V první fázi této etapy bylo studováno chování jednokomponentních past založených na systému vhodně zgelovaného koloidního roztoku z předchozí etapy. Mullit je obecně detekován ve zkoušených pastách nad teplotu 1400 °C, při které dochází k reakci SiO_2 ze struktury xerogelu (respektive z primární suroviny křemičitého solu) společně s Al_2O_3 dodaného ve formě práškových surovin. Reaktivita jednokomponentního systému s vysokým obsahem Al_2O_3 se liší od typu použité suroviny. Nejnižší schopnost tvorby mullitu v pastě má tabulární korund. Nejvyšší obsah mullitu, který je možné z testovaných surovin připravit ve struktuře keramického střepeu po výpalu na 1600 °C je 40,2 %.

Z výsledků je patrné, že optimální teplota výpalu vícekomponentních past je 1600 °C, aby bylo dosaženo maximální množství mullitu. Množství vytvořeného mullitu závisí na obsahu SiO_2 v receptuře - s rostoucím obsahem mikrosiliky dochází ke zvyšování mullitu ve vypáleném keramickém střepeu. Maximální množství mullitu ve vypáleném střepeu na teplotu 1600 °C je 77,9 %. Zvyšování obsahu mikrosiliky s sebou ale přináší negativní projevy v keramickém střepeu na úkor objemové hmotnosti a žárových a mechanických vlastností. Z tohoto pohledu se jako hraniční jeví maximální množství mikrosiliky ve vícekomponentní pastě 14 %.

Výsledkem této etapy je pojivový systém MS14-K40N5.

6 ETAPA III – Žárobetony

Cílem této etapy bylo na základě získaných dat a poznatků z předchozích etap navrhnout hutný žárobeton na bázi metody sol-gel a ověřit možnosti jeho výroby v reálných provozních podmínkách. Nejprve byly laboratorně připraveny série zkušební těles, u nichž bylo cílem dosáhnout takových vlastností, aby bylo možné vytvořit novou výrobní jakost, kterou bude možné následně otestovat v provozních podmínkách. Důležitou fází třetí etapy je dosažení optimálních vlastností výsledného produktu, tedy návrhu výrobků schopných zavedení do výrobního procesu. Proto nové receptury musí splňovat určitá kritéria, jako je například možnost přípravy směsi na stávajících zařízeních, odformování výrobku do 24 hodin kvůli výrobnímu cyklu v případě materiálů pro prefabrikované žárobetony.

6.1 Výběr vhodných aplikací

Oblastmi, ve kterých je možné aplikovat prefabrikované vysocehlinité žárobetony jsou sklářství, cementářský průmysl a primární zpracování hliníku [15]. Jako jednou z možných aplikací pro vyvíjený žárobeton byla vybrána oblast sklářského průmyslu. Jedná se o vyzdívky sklářských van, které nejsou v přímém kontaktu se sklovinou. V této aplikaci je běžně používán netvarový materiál A65SF, který slouží jako reference.

6.2 Použité suroviny

Pro přípravu žárobetonu, který vychází z pojivového systému založeném na mikroplnivech, je nutné použití ostřiv s vyšší velikostí částic. V první fázi byl vybrán andalusit (Durandal D60) ve frakci 0-1 mm, z důvodu kompenzace smrštění, kterým se připravené pasty vyznačují. Jeho složení odpovídá hrubé frakci, která je popsána v následující Tab. 11, která charakterizuje hrubozrnná ostřiva. Pro přípravu žárobetonu, jež je stabilní v žáru, byla použita hrubozrnná ostřiva andalusit (A), elektrotavený mullit (M), šamotové ostřivo (S) a vysocehlinité ostřivo MO45 (VH) [78].

Tab. 11: Chemické a mineralogické složení vstupních surovin

	Ostřivo			
	A	M	S	VH
<i>Chemické složení [%]</i>				
SiO ₂	36,52	22,92	56,48	47,38
Al ₂ O ₃	59,74	76,57	39,66	50,33
TiO ₂	0,24	0,00	1,40	0,97
Fe ₂ O ₃	0,58	0,05	1,00	0,50
CaO	0,26	0,14	0,50	0,07
MgO	0,11	0,02	0,11	0,13
K ₂ O	0,05	0,10	0,30	0,30
Na ₂ O	2,43	0,20	0,55	0,13
<i>Mineralogické složení [%]</i>				
β-křemen	1,4	0,1	2,5	0,1
Mullit	-	80,5	35,7	78,6
α-korund	-	0,2	-	1,5
β-cristobalit	-	-	7,4	2,1
Andalusit	90,1	-	-	-
Amorfní fáze	8,5	19,2	54,4	17,7

Jako plastifikační přísady byly vybrány:

- kyselina citronová,
- Sika SVC06 – na bázi polykarboxylátů,
- Fabutit FFB 448 – na bázi polyfosfátů,
- Castament FS20 – na bázi polykarboxylátů.

Jako hlinitanový cement pro přípravu referenčních nízkocementových a ultra nízkocementových žárobetonů byl vybrán:

- Almatis CA14M (71 % Al₂O₃)

6.3 Laboratorní testování žárobetonů

6.3.1 Jemnozrnný žárobeton

Použitím základního ostřiva s velikostí zrna 0,1-1 mm je možné považovat výrobek za žárobeton. Bez použití této frakce ostřiva má materiál smrštění až 10 %. Z poznatků je zřejmé, že při výpalu dochází k poměrně výraznému smrštění, proto bylo pro následující etapu vybráno ostřivo andalusit, jehož vlastností je kompenzace délkového smrštění při výpalu (viz kapitola 1.3.2.1.). Základní receptura jemnozrnného žárobetonu založená na pastě MS14 je uvedena v Tab. 12.

Tab. 12: Základní poměr pro přípravu jemnozrnného žárobetonu

Surovina	Obsah [%]
Andalusit 0,1-1 mm	40,0
MS14K40N5	60,0

Pro žárobetony je kromě jejich žárových vlastností důležitá schopnost téct (*flow*) – samovolně vyplňovat formu. V následující fázi byl ověřen vliv plastifikačních přísad na vlastnosti žárobetonu viz Tab. 13.

Tab. 13: Vybrané parametry žárobetonů po výpalu

Žárobeton	Plastifikační přísada	Teplota výpalu [°C]	Objemová hmotnost [kg·m ⁻³]	Zdánlivá pórovitost [%]	Pevnost v tahu za ohybu [MPa]	Délkové změny [%]
A-REF	-	1000 °C	2495	26,23	6,2	-0,6
		1500 °C	2591	20,67	6,5	-2,7
B	KC 0,15 %	1000 °C	2492	25,23	6,3	-0,4
		1500 °C	2597	20,67	6,5	-2,1
C	Sika SVC06 0,25 %	1000 °C	2518	24,45	6,7	-0,5
		1500 °C	2609	20,69	6,7	-2,2
D	Fabutit FFB 448 0,20 %	1000 °C	2518	25,11	6,2	-0,4
		1500 °C	2602	20,91	6,7	-1,3
E	Castament FS 20 0,30 %	1000 °C	2511	25,12	6,3	-0,3
		1500 °C	2598	22,01	6,3	-1,2

Dávkování plastifikačních přísad bylo testováno v množství 0,1–0,3 % z celkové navážky žárobetonu. V Tab. 13 jsou uvedeny nejlepší hodnoty zjištěné pro jednotlivé plastifikační přísady, které dosáhly rozlití 150 %. Z výsledků je zřejmé, že použití plastifikační přísady má pozitivní vliv na zvýšení objemové hmotnosti, snížení zdánlivé pórovitosti a také délkových změn výpalem na teplotu 1500 °C. Při zohlednění všech získaných hodnot je možné uvažovat jako optimální plastifikační přísadu pro zkoušené žárobetony Fabutit FFB 448 v dávce 0,20 %, jelikož vykazuje v průměru nejlepší hodnoty smrštění, pevnost v tahu za ohybu, objemové hmotnosti a zdánlivé pórovitosti.

6.3.2 Hrubozrnný žárobeton

Na základě předchozích výsledků byly připraveny receptury žárobetonů, které již obsahují ostřiva ve frakcích 1-3 a 3-6 mm. Poměr hrubozrnných ostřiv zmíněných frakcí byl použit pro všechna ostřiva stejně 2:1. V označení receptury jsou použity malými písmeny značeny druhy vazby, velká písmena pak reprezentují druh použitého ostřiva. Množství gelačního činidla 3M NH₄Cl je 5 % z hmotnosti Köstrosolu 1530 KD.

Tab. 14: Receptury laboratorně připravených žárobetonů

Surovina	Označení receptury				
	sgA	sgVH	sgS	sgM	uA
Typ žárobetonu	NCC	NCC	NCC	NCC	ULCC
Ostřivo	Andalusit	Vysocehl.	Šamot	Mullit	Andalusit
Obsah [%]	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0
Jemnozrnný matrix [%]	20.0	20.0	20.0	20.0	23.0
Köstrosol 1530 KD [%]	5	5	5	5	-
CA14M	-	-	-	-	2,0

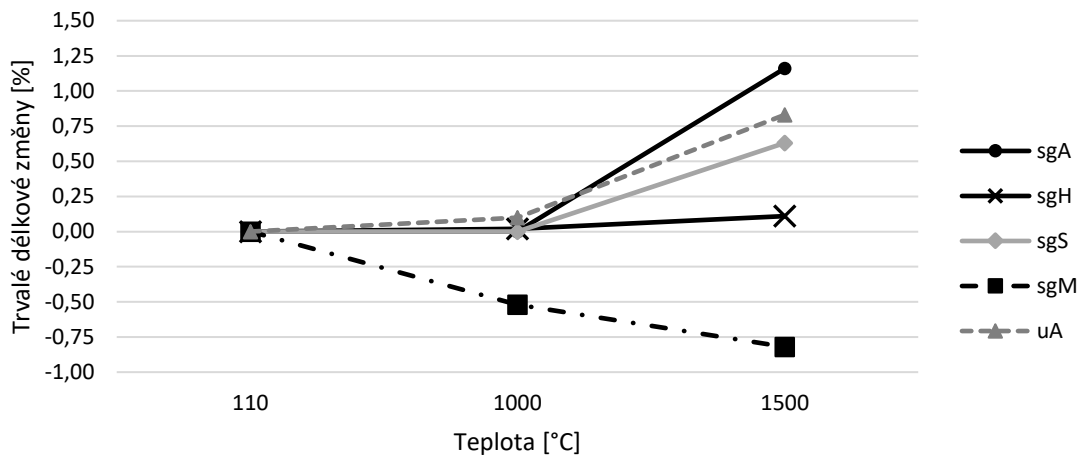
Kritéria hutnosti a trvalé délkové změny byly stanoveny po výpalu na teploty 1000 °C a 1500 °C, výsledné charakteristiky jsou uvedeny v následující Tab. 15.

Tab. 15: Vybrané charakteristiky laboratorně připravených žárobetonů

Receptura	Teplota [°C]	Objemová hmotnost [kg·m ⁻³]	Nasákavost [%]	Zdánlivá pórovitost [%]	Trvalé délkové změny [%]
sgA	110	2730	5,5	15,0	-
	1000	2715	5,6	15,2	0
	1500	2630	5,4	14,2	1,16
sgVH	110	2300	9,8	22,5	-
	1000	2320	9,4	21,8	0,02
	1500	2315	9,1	21,1	0,11
sgS	110	2410	6,7	16,2	-
	1000	2430	6,4	15,6	0
	1500	2370	5,7	13,5	0,63
sgM	110	2690	6,1	16,3	-
	1000	2700	5,8	15,6	-0,52
	1500	2700	5,7	15,2	-0,82
uA	110	2740	5,3	14,5	-
	1000	2700	5,8	15,7	0,10
	1500	2640	5,5	14,4	0,83

Zdánlivá pórovitost a nasákavost klesá s rostoucí teplotou u všech žárobetonů bez ohledu na druh použitého ostřiva a pojiva. Čím méně žárobeton obsahuje Al₂O₃, tím více dochází k poklesu nasákavosti a zdánlivé pórovitosti. Pokles pórovitosti je také způsoben slinováním samotných hrubých ostřiv (S, VH) s nižším obsahem Al₂O₃. Nejvyšší pokles hodnoty nasákavosti vykazuje žárobeton sgS, ve kterém došlo k poklesu o 1,0 %, stejně tak u hodnoty zdánlivé pórovitosti, kde došlo k poklesu o 2,7 %. Při srovnání typu vazby (sgA oproti uA) z pohledu nasákavosti a pórovitosti vykazuje žárobeton pojený systémem sol-gel mírně vyšší hodnoty než žárobeton s velmi nízkým obsahem cementu. Nicméně z výsledků je patrné, že typ použitého ostřiva má významný vliv na výsledné vlastnosti žárobetonu.

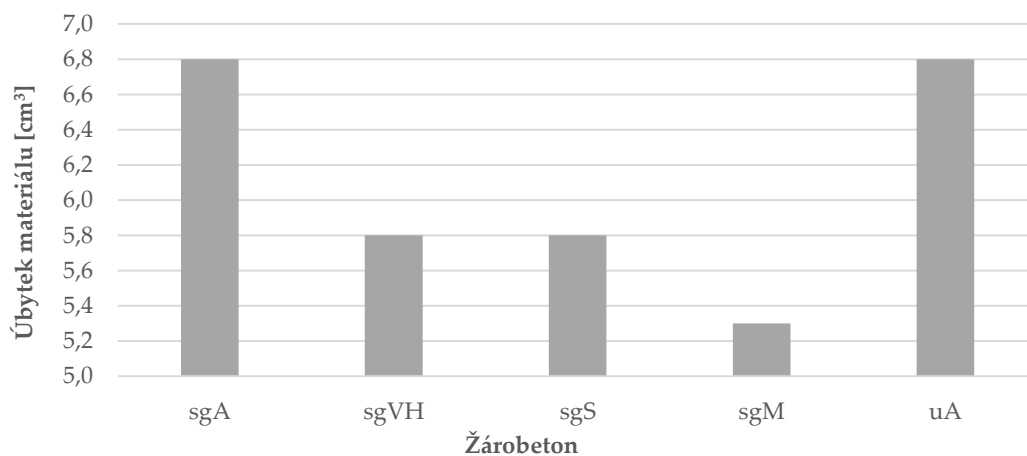
Průběh trvalých délkových změn po výpalu je uveden na Obr. 46. Po výpalu na teplotu 1000 °C nevykazují žárobetony sgA a sgS žádné trvalé délkové změny, na rozdíl od žárobetonu uA, který vykazuje nárůst 0.10%. Nejvyšší trvalé délkové změny při této teplotě vykazuje žárobeton sgM (-0,52 %), který se vyznačuje opačným trendem než ostatní žárobetony.



Obr. 46: Vliv teploty výpalu na trvalé délkové změny po výpalu

Jako rozměrově nejstabilnější se jeví žárobeton sgVH s maximálními trvalými délkovými změnami +0,11 při teplotě 1500 °C. Jako potenciálně vhodné by bylo možné zkombinovat hrubozrnná ostřiva A a M tak, aby byly jejich trvalé délkové změny kompenzovány.

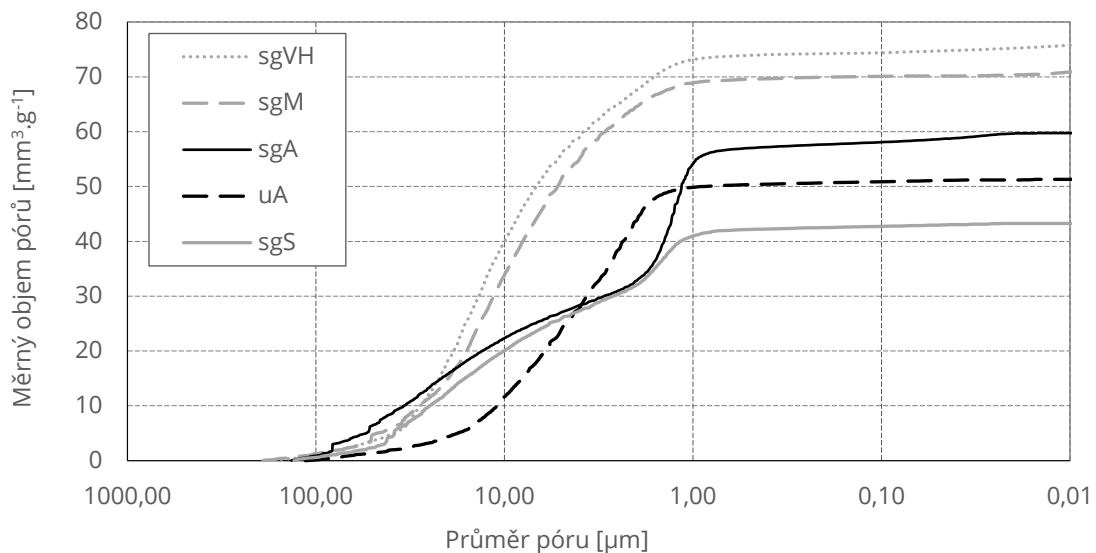
Pro stanovení odolnosti žárobetonu proti mechanické abrazi se využívá metody podle normy ASTM C 704. Při zkoušce abraze se jako abrazivní médium využívá SiC s přesně definovanou velikostí částic 250 μm a množstvím vrhaného materiálu 50 $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ pod úhlem dopadu 90°. Následující Obr. 47 představuje výsledek zkoušky provedené při teplotě okolí 22 °C na vzorcích, které byly vypáleny na teplotu 1500 °C.



Obr. 47: Abraze testovaných žárobetonů

Při vzájemném srovnání bezcementových sg žárobetonů se z pohledu abraze jeví jako nejvhodnější mullitové ostřivo (M), žárobeton dosáhl nejnižší hodnoty abraze 5.3 cm³. Jako nejméně vhodné se jeví použití andalusitového ostřiva (A), které vykazuje stejnou hodnotu úbytku materiálu 6,6 cm³ nezávisle na použité vazbě. Žárobetony s vysocehlinitým ostřivem (VH) a šamotovým ostřivem (S) vykazují stejnou hodnotu abraze materiálu 5,8 cm³ a lze je ze souboru výsledků hodnotit jako průměrné. Z výsledků vyplývá, že z pohledu abraze je nejvhodnějším typem ostřiva mullit.

Vliv použitého ostřiva na pórovou strukturu žárobetonu je prezentován na výsledcích vysokotlaké rtuťové porozimetrie na Obr. 48.

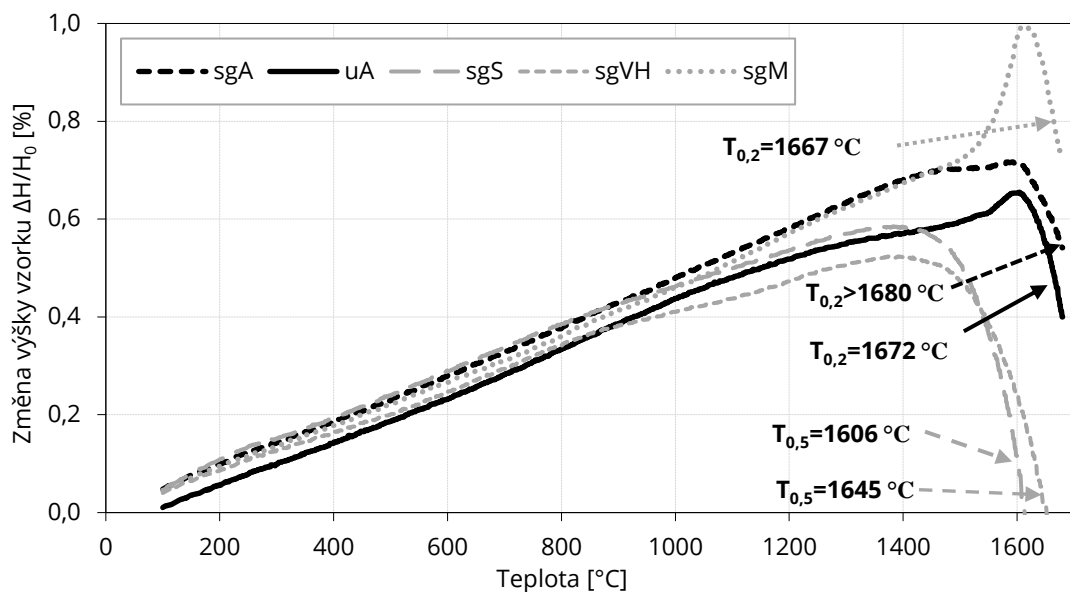


Obr. 48: Distribuce velikosti pórů stanovená vysokotlakou rtuťovou porozimetrií

Majoritní zastoupení průměru pórů je u všech testovaných v rozmezí 1-100 μm. Distribuce pórů v žárobetonech sgM a sgVH je velmi podobná, 90 % pórů obsažených v mikrostruktuře je o průměru 1-40 μm. Průměrná velikost pórů je sgVH 17,4 μm a 13,2 μm pro sgM. Při použití andalusitového ostřiva je zdánlivá pórovitost nižší, průměrná velikost pórů 1,2 μm (sgA) a 2,4 μm (uA), v intervalu 1-40 μm leží 77 % objemu všech pórů. Při porovnání typu použité vazby je možné pozorovat vyšší objem menších pórů ve struktuře sgA než ve struktuře uA, průměrná velikost pórů

je u sgA také o 50 % nižší. Na základě toho lze předpokládat, že mikrostruktura žárobetonu bude odolnější vůči intruzi korozních činidel.

Jednou z charakteristik popisující chování žáromateriálu při zvýšené teplotě je únosnost v žáru. Následující Obr. 49 zobrazuje průběh měření únosnosti v žáru, kde sledovaná hodnota $T_{0,5}$ (nebo $T_{0,2}$) definuje teplotu, při které je dosaženo smrštění vzorku o 0,5 % (nebo 0,2 %) od momentu, kdy bylo dosaženo maximální délkové roztažnosti.



Obr. 49: Únosnost v žáru testovaných žárobetonů

Nejvyšší hodnotu únosnosti v žáru byla stanovena u žárobetonu sgA ($T_{0,2} > 1680$ °C), zkouška byla v tento moment ukončena, nicméně je předpokladem, že únosnost žárobetonu je ještě vyšší než rozdíl 8 °C, který je možné stanovit z výsledku zkoušky, jelikož smrštění od bodu maximální expanze je 0,14 %. V žárobetonu sgM dochází od teploty 1472 °C k významné expanzi, která se odlišuje od ostatních testovaných žárobetonů. Od zmíněné teploty dosahuje nárůstu +0,29 % při konečné teplotě expanze 1620 °C. Odlišný průběh, nicméně očekávaný kvůli použitému ostřivu, vykazují žárobetony sgS a sgVH, u kterých byla stanovena teplota $T_{0,5}$ 1606 °C, respektive 1645 °C.

Pro testování korozní odolnosti byla vybrána korozní kelímková zkouška prováděná podle normy CEN/TS 15418:2006. Korozní kelímky byly vypáleny spolu se vzorky

testovanými v kapitole 6.2. při teplotě výpalu 1500 °C s výdrží na maximální teplotě 5 hodin s nárůstem 4 °C/min. Po vychladnutí byly korozní kelímky naplněny korozním činidlem K₂CO₃ v množství 20 g a poté uzavřeny víkem. Následný výpal probíhal při teplotě 950 °C s výdrží na maximální teplotě 5 hodin s nárůstem 4 °C/min.

Po výpalu se uzavřené kelímky vertikálně rozřežou a podle normy se stanoví čtyři stupně výsledku korozní zkoušky. Rozhodujícím parametrem pro posuzování je plocha penetrace na řezu a maximální hloubka penetrace. Hodnocení koroze je pak podle stupně degradace žáromateriálu (U: *unaffected*, vzorek bez viditelného poškození; LA: *lightly attacked*, vzorek vykazuje malou degradaci; A: *attacked*, vzorky s jednoznačně viditelnou degradací; C: *corroded*, vzorky jsou kompletně korodovány).

Všechny testované žárobetony nevykazují viditelnou korozi, byly tedy zařazeny do kategorie U. Vizuálně je možné pozorovat změnu zbarvení žárobetonu, tato změna byla zaznamenána do Tab. 16 hloubkou penetrace d_{max} a penetrovanou plochou A.

Tab. 16: Korozní odolnost žárobetonů

Žárobeton	sgA	sgVH	sgS	sgM	uA
Kategorie koroze	U	U	U	U	U
d_{max} [mm]	14,9	16,8	16,6	15,9	15,2
A [mm ²]	1320	1560	1530	1440	1380

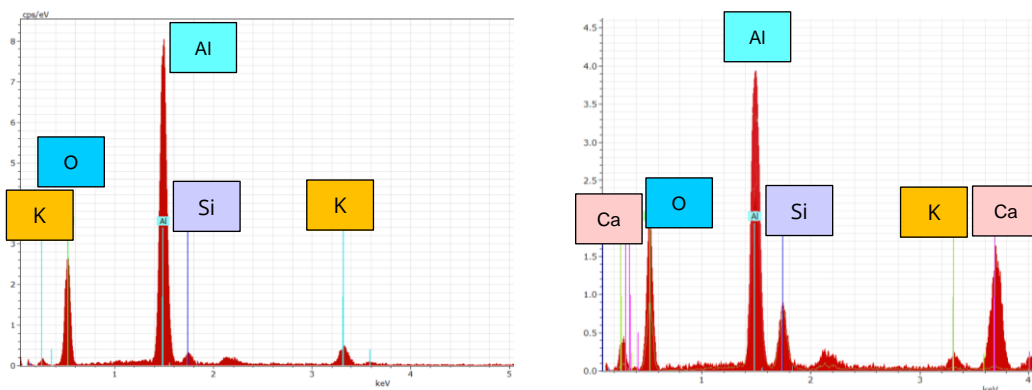
V rámci testovaných žárobetonů se projevuje vliv použitého ostřiva. Nejhorší z pohledu korozní odolnosti proti alkáliím se jeví testované žárobetony sgVH a sgS, což může být zapříčiněno vyšší zdánlivou pórovitostí samotného ostřiva, jelikož zdánlivá pórovitost těchto žárobetonů se liší při teplotě výpalu 1500 °C o 7,6 %. Při porovnání sgA a uA je možné pozorovat nižší maximální hloubku penetrace korozního činidla o 0,3 mm a nižší penetrovanou plochu o 4,6 %. Pokud zanedbáme vliv ostřiva o sgA a uA, z pohledu zdánlivé pórovitosti vykazoval žárobeton sgA o 0,2 % nižší hodnotu zdánlivé pórovitosti, což je v souladu s výsledkem testu korozní odolnosti. Lze tedy předpokládat, že sg žárobetony mají vyšší odolnost proti působení alkáliím.

Při analýze vnitřní struktury na hranici penetrované a nepenetrované oblasti je možné pozorovat u penetrovaných oblastí vyšší obsah amorfní fáze o 2,7 – 4,3 % než je tomu u vzorku bez penetrace korozním činidlem. Po roztavení K_2CO_3 a následném chlazení ve struktuře žárobetonů došlo ke krystalizaci kalsilitu $KAlSiO_4$ viz Tab. 17, který podle literatury krystalizuje v tavenině na místo živců za nedostatku SiO_2 [77]. Jeho obsah ve vzorku sgA-p je 0,7 % a ve vzorku uA-p je o 0,2 % více, což je v souladu s vyšší zdánlivou pórovitostí vzorku uA-p.

Tab. 17: Mineralogické složení vzorků z penetrovaných (-p) a nepenetrovaných oblastí

Mineralogické složení	sgA	sgA-p	uA	uA-p
Mullit	86,0	80,4	83,3	82,8
α -korund	6,2	7,0	8,7	6,0
β -cristobalit	0,8	0,7	1,2	0,8
Amorfní fáze	6,9	11,2	6,8	9,5
Kalsilit	-	0,7	-	0,9

Během testování bylo pomocí EDX sondy, prováděné na leštěných vzorcích 20x20 mm, bylo potvrzeno rozložení prvků na hranici penetrované struktury vzorku. Rozdíl mezi žárobetony sgA a uA je prezentován na Obr. 50.



Obr. 50: EDX sonda žárobetonu sgA a uA v místě penetrace korozního činidla

6.3.3 Porovnání NCC žárobetonu s LCC a ULCC žárobetonů

Na základě předchozích výsledků bylo připraveny 2 žárobetonů připravené metodou sol-gel, 2 žárobetonů typu ULCC a 1 typu LCC. Jako pojivo LCC a ULCC1 žárobetonů byl vybrán komerčně dostupný hlinitanový cement CA14M od výrobce Almatiss. Pro

ULCC2 žárobeton byl vybrán hlinitanový cement Gorkal 70. Z výsledků předchozích etap se jako hrubozrnné ostřivo dosáhl nejlepších výsledků andalusit, proto byl použit i v této části. Receptury navržených žárobetonu jsou uvedeny v následující Tab. 18. Poměr hrubých frakcí andalusitu byl stejně jako v předchozím testování 2:1. V rámci testování byl vybráno průmyslové gelační činidlo FFB1467, které sloužilo ke slepému testu bez charakteristiky jeho složení, jeho dávkování bylo 5 % z hmotnosti z hmotnosti Köstrosolu 1530 KD, stejně jako v případě GČ 3M NH₄Cl.

Tab. 18: Receptury srovnávaných žárobetonů

Surovina [%]	LCC	ULCC1	ULCC2	NCC1	NCC2
Andalusit 1-3, 3-6 mm	75	75	75	75	75
Jemnozrnný matrix	20	23	23	20	20
Köstrosol 1530 KD	-	-	-	5	5
Hlinitanový cement	5	2	2	-	-
Gelační činidlo	-	-	-	NH ₄ Cl	FFB1467

Připravené receptury byly naváženy a homogenizovány po dobu 15 minut. V případě LCC a ULCC žárobetonů následoval přídavek vody, v případě NCC žárobetonů následoval přídavek křemičitého solu. Po 10 minutách míchání bylo pro NCC žárobetonu přidán gelační činidlo.

Pro zjištění konzistence byl proveden test rozlití a rozlití při vibraci podle ASTM C 1446-19. Směsi byly následně odlity do forem s rozměry 40x40x160 mm a 100x100x100 mm. Odformování těles proběhlo po 24 hodinách od zamíchání, po kterém následovalo sušení v laboratorní sušárně na teplotu 110 °C po dobu 24 hodin.

6.3.3.1 Kritéria hodnocení

Všechny vzorky byly vypáleny v laboratorní elektrické peci při teplotě 1500 °C s nárůstem teploty 4 °C/min a výdrží na maximální teplotě 300 min. Pro stanovení a porovnání vlastností byly provedeny následující experimenty:

- Stanovení chemického složení podle ČSN EN ISO 21 587
- Stanovení nasákavosti, objemové hmotnosti, zdánlivé pórovitosti a zdánlivé hustoty podle ČSN EN 993-1

- Stanovení pevnost v tlaku za studena podle ČSN EN 993-5
- Stanovení pevnost v tahu za ohybu podle ČSN EN 993-6
- Stanovení trvalých délkových změn v žáru podle ČSN EN 993-10
- Stanovení únosnosti v žáru podle ČSN EN ISO 1893
- Stanovení mineralogického složení surovinové směsi po výpalu a následné kvantitativní zastoupení fází pomocí Rietveldovy metody
- Analýza mikrostruktury pomocí SEM s EDX sondou
- Stanovení korozní odolnosti podle CEN/TS 15418

6.3.3.2 Klasifikace receptur

Pro prvotní určení klasifikace žárobetonu do kategorie LCC, ULCC a NCC je rozhodující jeho chemické složení. V Tab. 19 je uvedeno chemické složení receptur po výpalu.

Tab. 19: Chemické složení receptur po výpalu na teplotu 1500 °C

Receptura	Obsah [%]							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
LCC	32,47	64,68	0,15	0,57	1,52	0,10	0,20	0,21
ULCC1	30,13	67,83	0,10	0,52	0,72	0,11	0,24	0,16
ULCC2	30,58	67,67	0,10	0,42	0,59	0,11	0,20	0,23
NCC1	33,00	65,03	0,10	0,47	0,18	0,33	0,25	0,54
NCC2	31,70	66,53	0,12	0,39	0,19	0,32	0,18	0,46

Receptury spadající do kategorie NCC musí podle normy ČSN EN ISO 1927-1 splňovat maximální obsah CaO 0,2 %. V případě obou testovaných receptur je tato podmínka splněna. Podle stejné normy je pro dosažení klasifikace ULCC splnit požadavek CaO v rozmezí 0,2-1,0 %, tento požadavek byl také pro obě receptury splněn, stejně tak LCC žárobeton s požadavkem na obsah CaO v rozmezí 1,0-2,5 %.

6.3.3.3 Kritéria hutnosti

V Tab. 20 jsou uvedeny - objemová hmotnost, nasákavost, zdánlivá pórovitost a zdánlivá hustota, která se označují jako kritéria hutnosti a jsou jedním ze základních hodnotících prvků žárobetonu. V tabulce jsou také uvedeny trvalé délkové změny žárobetonů po výpalu na 1500 °C.

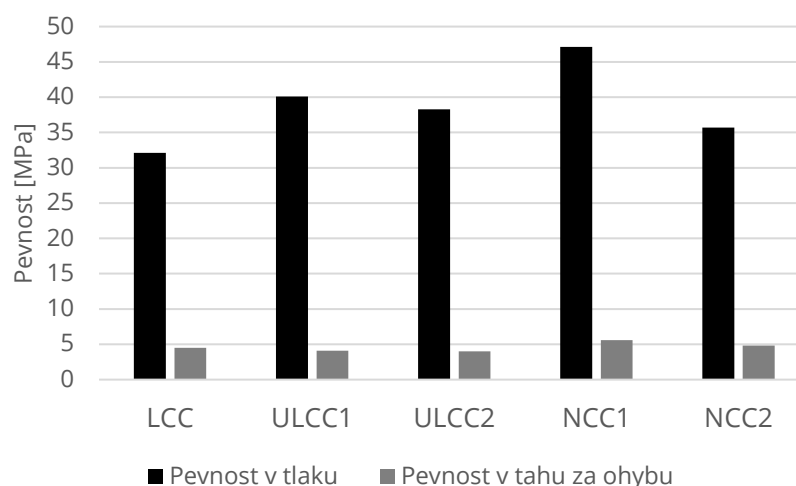
Tab. 20: Kritéria hutnost vzorků vypálených na teplotu 1500 °C

Parametry	Označení receptur				
	LCC	ULCC1	ULCC2	NCC1	NCC2
Objemová hmotnost [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	2500	2670	2630	2640	2540
Nasákavost [%]	6,84	4,93	5,37	4,52	6,15
Zdánlivá pórovitost [%]	17,13	13,17	14,11	11,93	15,75
Zdánlivá hustota [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	3020	3070	3060	3000	3040
Trvalé délkové změny 1500 °C [%]	+0,73	+0,89	+0,81	+1,07	+1,14

Objemová hmotnost se liší podle typu použité vazby. Nejvyšší hodnoty je dosaženo u receptury ULCC1, srovnatelné hodnoty je dosaženo u receptury NCC1, která má hodnotu nižší jen o $30 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, ale na druhou stranu vykazuje o 1,24 % nižší zdánlivou pórovitost a o 0,41 % nižší nasákavost. NCC2 je ve srovnání s NCC1 ve všech sledovaných parametrech horší, gelační činidlo FFB 448 se projevuje negativním vlivem na výsledné vlastnosti NCC žárobetonu.

6.3.3.4 Pevnost v tlaku a pevnost v tahu za ohybu

Stanovení pevnosti v tlaku a pevnosti v tahu za ohybu bylo provedeno na vzorcích vypálených na teplotu 1500 °C. Výsledné hodnoty jednotlivých receptur jsou prezentovány na Obr. 51.

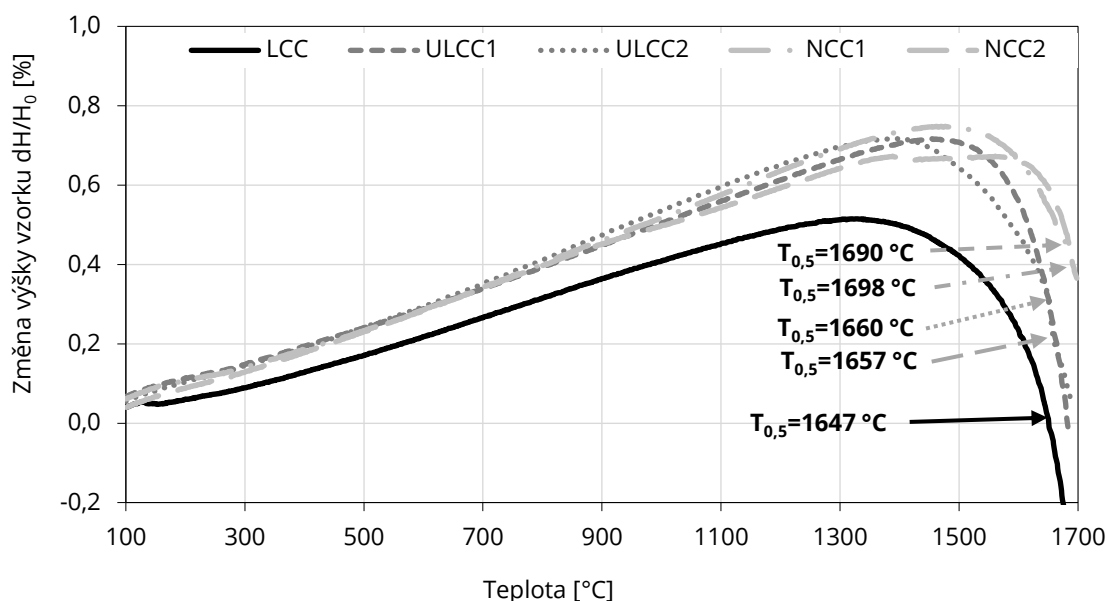


Obr. 51: Pevnost v tlaku a pevnost v tahu za ohybu testovaných žárobetonů

Z uvedených výsledků vyplývá, že NCC žárobetony po výpalu na 1500 °C vykazují v průměru stejné nebo lepší hodnoty v porovnání s LCC a ULCC žárobetony. Hodnoty korelují s hodnotami zdánlivé pórovitosti, nejlepších hodnot dosahuje žárobeton NCC1. Při porovnání gelačních činidel NCC žárobetonů je možné určit jako vhodnější pro aplikaci na teplotu 1500 °C NH_4Cl , oproti komerčnímu produktu žárobetonu, ve kterém bylo použito komerční gelační činidlo FFB1467.

6.3.3.5 Únosnost v žáru

Jednou z charakteristik popisující chování žáromateriálu při zvýšené teplotě je únosnost v žáru. Následující Obr. 52 popisuje průběh měření únosnosti v žáru, kde sledovaná hodnota $T_{0,5}$ definuje teplotu, při které je dosaženo smrštění vzorku o 0,5 % od momentu, kdy bylo dosaženo maximální délkové roztažnosti.

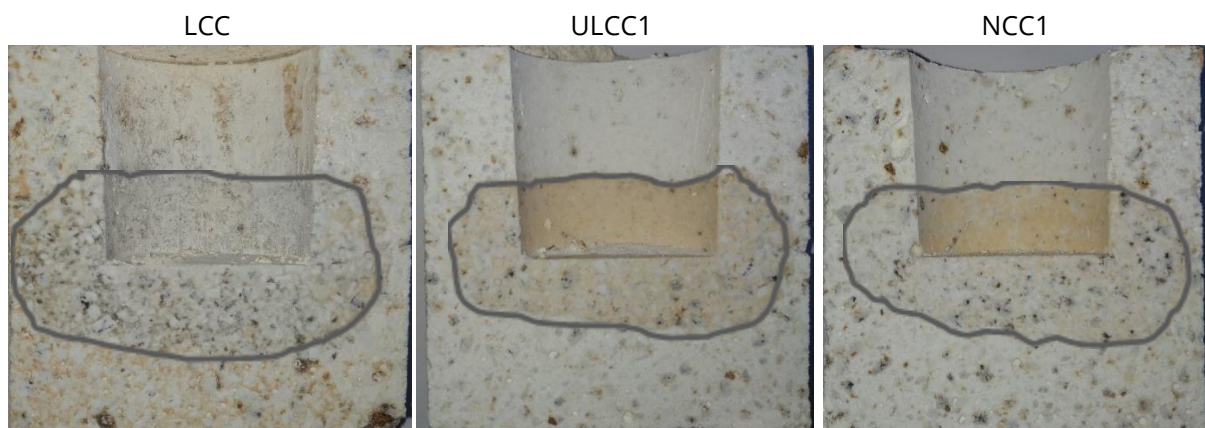


Obr. 52: Únosnost v žáru testovaných žárobetonů

Nejvyšší hodnotu únosnosti v žáru byla stanovena u žárobetonu NCC1 ($T_{0,5} = 1698 \text{ °C}$), společně s NCC2 ($T_{0,5} = 1690 \text{ °C}$). Z výsledků je patrné, že s rostoucím obsahem CaO dochází k měknutí žárobetonu při nižší teplotě, než je tomu v případě bezcementových žárobetonů, tudíž únosnost v žáru má trend v poklesu hodnot.

6.3.3.6 Korozní odolnost

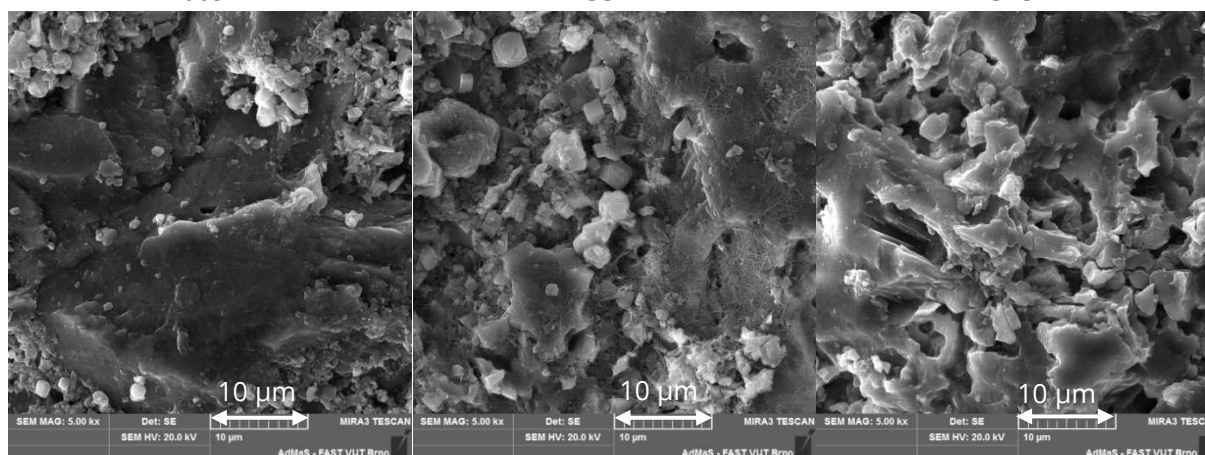
Korozní odolnost je jednou z důležitých vlastností žáromateriálů, které jsou aplikovány v místech namáhaných chemickými korozními činidly. Koroze je definována jako úbytek tloušťky žáromateriálu vlivem působení korozního činidla. Jako jednou z možných aplikací pro vyvíjený žárobeton byla vybrána oblast sklářské vany, kde dochází ke korozi vlivem alkálií. Jako korozní činidlo byl zvolen uhličitán draselný K_2CO_3 . Z možných metod pro stanovení korozní odolnosti žáromateriálu byla použita kelímková metoda dávkou korozního činidla 20 g. Výpal uzavřeného kelímku byl proveden při teplotě 950 °C s rychlostí nárůstu teploty 4 °C/min , výdrž na maximální teplotě 300 minut a pozvolným chlazením v souladu s ČSN P CEN/TS 15418: Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky hutné – Směrnice pro stanovení koroze žárovzdorných výrobků působením tavenin.



Kategorie koroze - U
 $d_{\max} = 23,91 \text{ mm}$
 $A = 2009 \text{ mm}^2$

Kategorie koroze - U
 $d_{\max} = 14,24 \text{ mm}$
 $A = 1357 \text{ mm}^2$

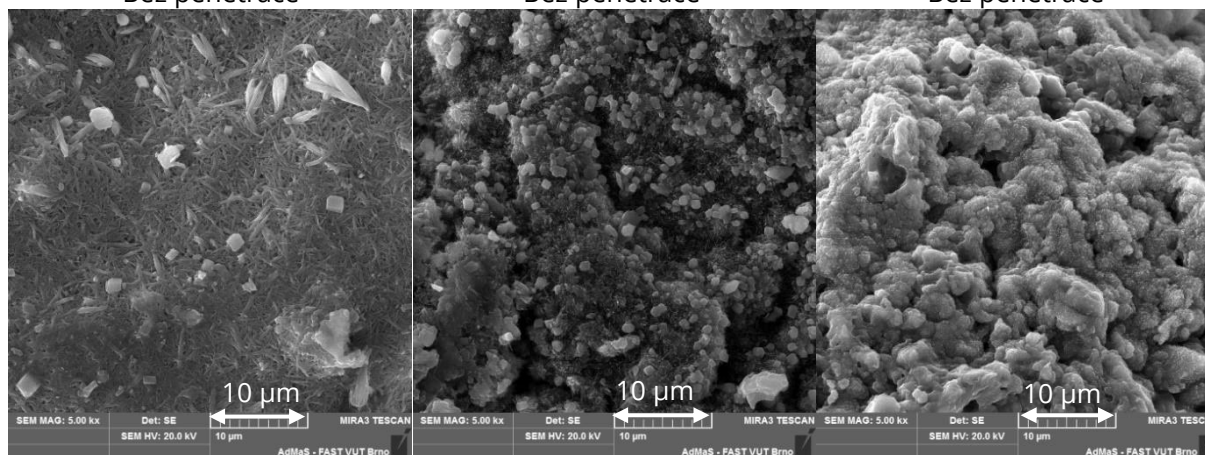
Kategorie koroze - U
 $d_{\max} = 15,85 \text{ mm}$
 $A = 1325 \text{ mm}^2$



Bez penetrace

Bez penetrace

Bez penetrace



Penetrovaný

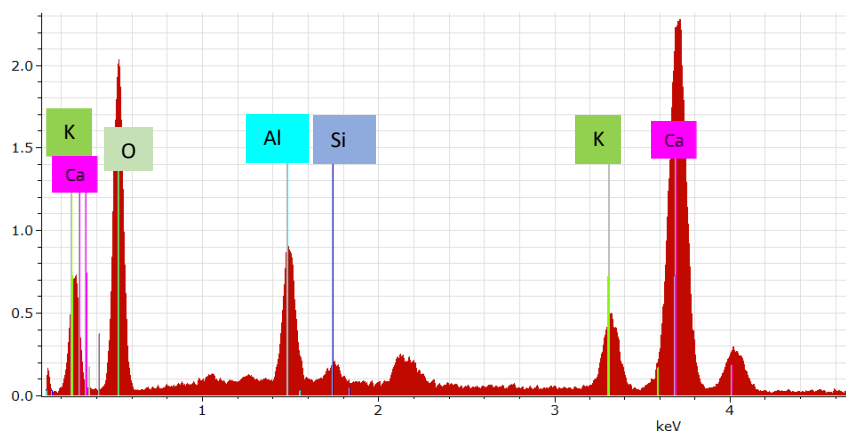
Penetrovaný

Penetrovaný

Obr. 53: Mikrostruktura testovaných žárobetonů

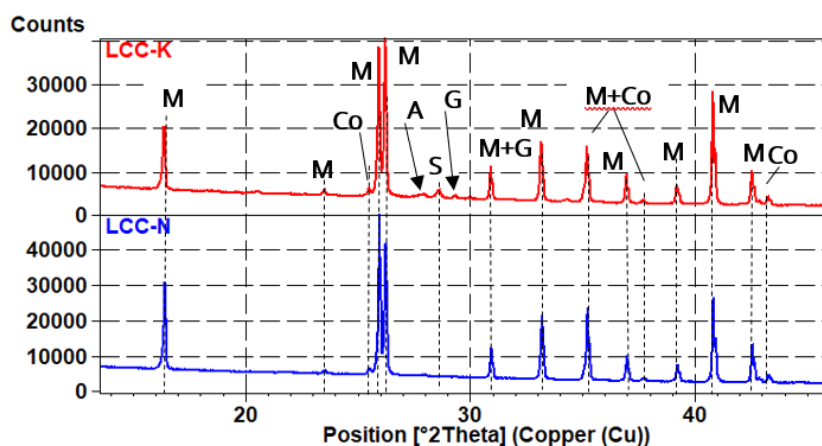
Na základě vizuálního posouzení na Obr. 53 je možné testované žárobetony klasifikovat do kategorie U (unaffected – neporušené), jelikož nedošlo k žádnému

úbytku materiálu při korozní zkoušce. Viditelná je penetrace korozního média, která je pozorovatelná změnou zbarvení struktury žárobetonu na provedeném řezu. Ačkoliv je maximální hloubka penetrace u NCC1 vyšší o 11,3 % než u ULCC1, celková penetrovaná plocha je v případě NCC1 o 34 % nižší než u LCC a o 2,6 % než v případě ULCC1. Přestože nedošlo u zkoušených materiálů k jejich úbytku vlivem alkalické koroze bylo možné v penetrované oblasti pozorovat uzavírání pórové struktury vlivem vznikajících novotvarů. Při testování bylo taktéž využito energeticky disperzní rentgenové spektroskopie (EDX sonda – výstup na Obr. 54), která potvrdila přítomnost alkálií v penetrované oblasti materiálu.



Obr. 54: LCC - EDX sonda – potvrzení obsahu alkálií v penetrovaném matrixu

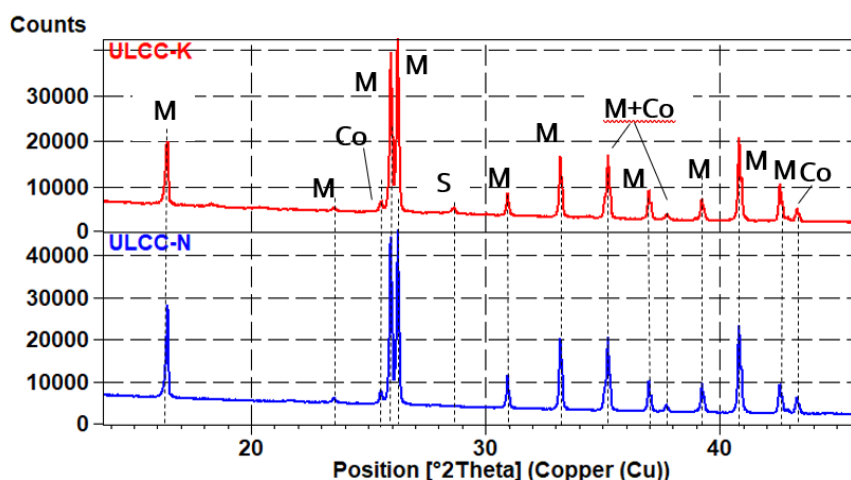
Majoritní fází je u všech testovaných vzorků mullit a α -korund viz Obr. 55. V penetrovaném LCC žárobetonu je možné identifikovat minerál sylvit, a vápenaté minerály gehlenit a anortit.



Obr. 55: LCC XRD – difraktogram – červená korodované, modrá – nekorodované

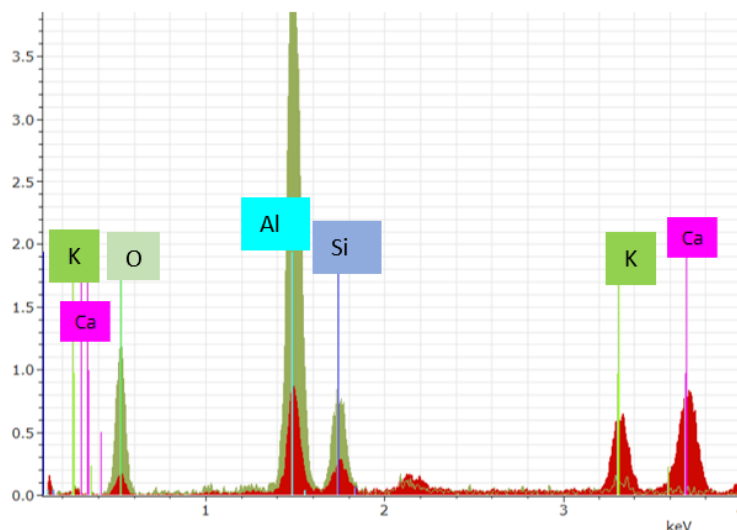
Z difraktogramu na Obr. 55 LCC žárobetonu je patrné, že ve struktuře dochází k tvorbě vápenatých sloučenin anortitu a gehlenitu.

Přestože byl v receptuře ULCC1 také použitý hlinitanový cement, jeho dávkování bylo o 3 % nižší než v LCC receptuře, v testovaných vzorcích nebyly identifikovány krystalické vápenaté sloučeniny. Difraktogram je uveden na následujícím Obr. 56. Majoritními minerály jsou stejně jako v předchozí receptuře mullit a α -korund. V penetrovaném vzorku byl navíc identifikován minerál sylvit.



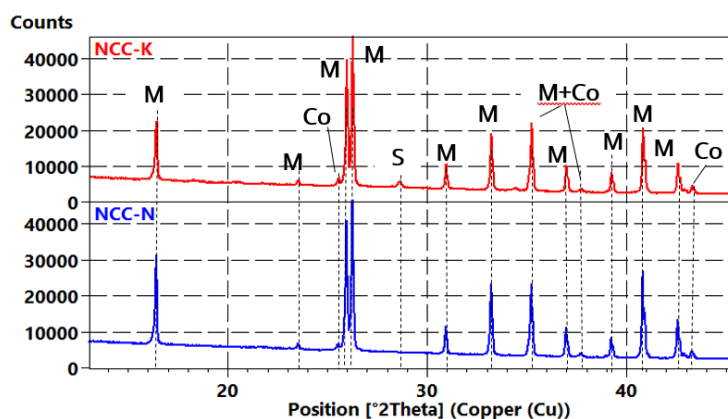
Obr. 56: ULCC1 XRD – difraktogram – červená korodované, modrá - nekorodované

Využitím EDX sondy je potvrzeno na Obr. 57, že korozní činidlo atakuje pouze matrix, a ne hrubozrnné ostřívo.



Obr. 57: ULCC1 - EDX sonda –penetrované – zelená barva značí zrno korundu, červená barva značí matrix

Z difraktogramu na Obr. 58 NCC1 žárobetonu je zřejmé, že ve struktuře nedochází k tvorbě vápenatých sloučenin, jelikož nebyl použit hlinitanový cement. Majoritními minerály jsou stejně jako v předchozí receptuře mullit a α -korund. Obsah mullitu se v penetrované části materiálu nemění. Stejně jako u penetrovaného vzorku ULCC1, byl ve struktuře identifikován minerál sylvit.



Obr. 58: NCC1 XRD – difraktogram – difraktogram – červená korodované, modrá-
nekorodované

6.4 Poloprovozní ověření NCC žárobetonu

Na základě výsledků z předchozí etapy bylo přistoupeno k transferu laboratorních výsledků do poloprovozní výroby. Provádění poloprovozních zkoušek bylo uskutečněno v podmínkách výroby vibrolitých žáromateriálů v RHI Magnesita Czech Republic a.s. (dále už jen RHIM CZ). Připravené receptury jsou uvedeny v Tab. 21. Množství gelačního činidla a plastifikační přísady je uvedeno v nadšarži.

Tab. 21 Receptury poloprovozně připravených žárobetonů

Surovina	Zrnitost	PP-R1	PP-R2
A - Durandal D60	3-6 mm	25	-
	1-3 mm	50	-
VH - MO45K	3-6 mm	-	25
	1-3 mm	-	50
Andalusit	0,1-1 mm	7	7
MS14K40N5	-	13	13
Köstrosol 1530 KD	-	5	5
Fabutit FFB 448	-	0,2 % z celk.	0,2 % z celk.
3M NH ₄ Cl	-	5 % z KS	5 % z KS

6.4.1 Příprava žárobetonu v poloprovozních podmínkách

Míchání proběhlo stejným způsobem, jakým jsou připravovány běžně žárobetonové tvarovky v RHIM CZ. Hrubá ostřiv jsou automaticky navážena ze zásobníků do kontejneru, jemnozrnné suroviny jsou navažovány ručně. Hrubé i jemné podíly jsou sypány do rychlomísiče typu Eirich. Kapacita rychlomísiče, který byl v této fázi použit, je 50 – 200 kg. Režim míchání je běžně v automatickém režimu, kdy je směs za sucha homogenizována po dobu 2 minut. Poté následuje přidavek tekutin, v případě tohoto zkoušení byly tekutiny přidány ručně v předem předváženém množství. Žárobeton byl následně míchán po dobu 2 minut, po kterých probíhá technologická pauza, která slouží ke kontrole homogenizace a očištění okrajů rychlomísiče. Následuje míchání opět po dobu 2 minut a připravený žárobeton je možné odlévat do předem připravené dřevěné formy viz Obr. 59.

Po zamíchání byly žárobetony odlity do forem o rozměrech cca 600x400x200 mm. Po odlití byly formy uloženy volně v prostoru haly a po 24 hodinách došlo k odformování.



Obr. 59: Připravené žárobetony odlité do formy – vlevo, prefabrikovaný žárobeton po odformování – vpravo

6.4.2 Sušení žárobetonu

Připravená zkušební tělesa rozdělena a část byla umístěna k výpalu v provozu RHIM CZ na pecní vůz 1 hodinu po odformování. Druhá část byla tzv. temperována se sortimentem výroby při 340 °C – proces temperace je běžnou součástí výrobního procesu výroby prefabrikovaných žárobetonů. Vypalovací režim byl pro obě dvě

skupiny vzorků stejný – teplota výpalu 1480 °C s posunem vozu 80 minut o jednu pozici (jedná se o standardní vypalovací režim vysocehlinitých výrobků ve výrobě RHIM CZ).

Tab. 22: Výsledky poloprovozně připravených žárobetonů.

Receptura	R1bt	R1t
Objemová hmotnost [kg/m ³]	2579	2559
Zdánlivá pórovitost[%]	16,41	17,01
Zdánlivá hustota [kg/m ³]	3080	3075
Pevnost v tlaku [MPa]	81,5	68,9
Abraze [cm ³]	6,6	6,5
Odolnost proti změnám teplot [cykly]	> 75	> 75
Trvalé délkové změny [%]	0,47	0,45

Rozdíl mezi sledovanými vlastnostmi temperovaných (t) a netemperovaných (bt) je ve většině sledovaných charakteristik zanedbatelný viz Tab. 22. Větší rozdíl vykazují hodnoty pouze u pevnosti v tlaku, kdy žárobeton R1t dosahuje o 12,6 MPa vyšší hodnoty . Je tedy možné předpokládat, že výrobky lze vypalovat bez procesu temperace a tím získat úsporu výrobních nákladů.

6.4.3 Fyzikálně-mechanické vlastnosti žárobetonů

V rámci ověření vlastností byly použity stejné základní zkoušky pro zhodnocení poloprovozně vyrobených žárobetonů jsou uvažovány stejné jako v předchozích etapách. První série těles byla laboratorně vysušena a vypálena za stejných podmínek jako v kapitole 6.5. Souhrn výsledků včetně referenčního výrobku A65SF (REF) je uvedený v Tab. 23. Výsledné hodnoty vykazují podobné hodnoty zkoušek pevnosti v tahu, abraze a odolnosti proti náhlým změnám teplot. Významně se projevuje vliv použitého ostřiva na objemovou hmotnost, zdánlivou pórovitost, nasákavost, pevnost v tlaku a únosnost v žáru. S cílem dosažení co nejvyšší hutnosti a mechanických vlastností se jak vhodnější jeví použití andalusitového ostřiva.

Tab. 23: Charakteristické vlastnosti poloprovozně připravených žárobetonů.

Parametr	R1	R2	REF
Objemová hmotnost [kg/m ³]	2612	2229	2680
Zdánlivá pórovitost[%]	16,66	20,59	15,0
Nasákavost [%]	6,39	9,22	-
Zdánlivá hustota [kg/m ³]	3131	2821	-
Pevnost v tlaku [MPa]	88,5	71,3	>80
Pevnost v tahu za ohybu [MPa]	24,2	23,4	>20
Abraze [cm ³]	6,5	6,6	-
Odolnost proti náhlým změnám teplot [cykly]	>75	>75	>50
Únosnost v žáru $U_{T0,5}$	1685	1565	>1680

Při srovnání s referenčním výrobkem je žárobeton R1 konkurenceschopný, vykazuje nižší hodnoty objemové hmotnosti a zdánlivé pórovitosti. Žárobeton R2 s ohledem na výsledné hodnoty není konkurenceschopný.

6.4.4 Ekonomické zhodnocení výroby žárobetonu

Při ekonomickém hodnocení výroby se cena výrobku skládá ze tří částí - náklady na suroviny, náklady na výrobu a marže. Surovinové náklady byly uvažovány na 1 tunu materiálu a jsou fixní pro každý výrobek dané receptury. V Tab. 24 jsou uvedeny surovinové náklady poloprovozně připraveného žárobetonu ve srovnání se stejným výrobkem, který byl navržen jako ULCC žárobeton se stejnými hrubozrnnými ostřivy, lišící se pouze v použité vazbě. Surovinové náklady byly převzaty z poskytnutých podkladů společnosti RHIM CZ.

Tab. 24: Surovinové náklady receptur R1-ULCC a R1bt

Receptura	R1-ULCC	R1bt
Cena [Kč/t]	29553	31436 (+6,3 %)

Cenové srovnání ukazuje, že náklady na výrobu 1 tuny žárobetonu jsou u žárobetonu R1bt jsou o 6,3 % vyšší, než u R1-ULCC žárobetonu.

Uvažované výrobní náklady byly taktéž poskytnuty společností RHIM CZ. Zahrnují lití prefabrikátů, sušení, nakládku na pecní vozy, výpal, skládku a třídění výrobků, kalibraci/broušení. Vypočítané výrobní náklady jsou uvedeny v Tab. 25.

Tab. 25: Výrobní náklady žárobetonů R1-ULCC a R1bt

Receptura	R1-ULCC	R1bt
Cena [Kč/t]	29242	27939 (-4,7 %)

Z výpočtu je zřejmé, že vlivem možné absence procesu temperování je možné dosáhnout snížení výrobních nákladů o 4,7 % při použití pojivového systému založením na metodě sol-gel. V Tab. 26 jsou uvedeny konečné náklady spojené s výrobou žárobetonu (uvedené bez marže).

Tab. 26: Výsledné náklady žárobetonů R1-ULCC a R1bt

Receptura	R1-ULCC	R1bt
Cena [Kč/t]	58795	59375 (+0,9 %)

Konečný rozdíl výrobních nákladů je 0,9 % ve prospěch výrobku R1-ULCC, který je na bázi hlinitanového cementu. Z předchozích výsledků je ale zřejmé, že žárobeton připravený metodou sol-gel je schopen dosáhnout lepších užitných vlastností a je tedy schopen konkurovat tradičnějším produktům.

6.5 Vyhodnocení ETAPY III

Cílem této etapy bylo na základě získaných dat a poznatků z předchozích etap navrhnout hutný žárobeton na bázi metody sol-gel a ověřit možnosti jeho výroby v reálných provozních podmínkách.

Použitím jemnozrnného ostřiva andalusitu je možné dosáhnout smrštění po výpalu na 1500 °C v rozmezí -1,2 až -2,3 % (redukce z rozmezí -3 až -10 % u past).

Použitím hrubozrnného vysocehlinitého ostřiva je možné připravit bezcementový žárobeton s maximálními trvalými délkovými změnami +0,11 % po výpalu na teplotu 1500 °C. Mullitové ostřivo vykazuje nejvyšší odolnost vůči abrazi. Jako nejuniverzálnější se jeví andalusitové ostřivo. Potenciálně vhodná se jeví možnost kombinovat hrubozrnná ostřiva andalusit a mullit pro získání benefitů od každého

z nich. Během testování bezcementové žárobetony projevily vyšší odolnost vůči působení koroznímu namáhání roztaveného uhličitanu draselného.

Při transferu z laboratorního prostředí do poloprovodní výroby bylo prokázáno, že připravený žárobeton R1 je konkurenceschopný běžným výrobkům. Dále bylo ověřeno, že bezcementové žárobetony lze vypalovat bez procesu temperace a tím získat úsporu výrobních nákladů.

Z ekonomického hlediska byl připravený bezcementový žárobeton konkurenceschopný oproti nízkocementovému žárobetonu. Žárobetony připravené metodou sol-gel jsou schopny dosáhnout stejných případně v některých případech lepších vlastností než srovnatelné nízkocementové žárobetony a náklady na jejich výrobu jsou pouze o necelé 1 % vyšší než u standardně nabízených materiálů.

7 ETAPA IV – Lehčená ostřiva na bázi metody sol-gel

Cílem této etapy bylo na základě poznatků z předchozích etap využít metodu sol-gel v jiném segmentu žárovzdorných materiálů. Jako vhodná oblast byla vybrána lehčená ostřiva. Cílem bylo připravit lehčené ostřivo metodou napěňování. Jako pěnotvorná přísada byl použit výrobek MasterCell 285 od společnosti BASF (nyní Master Builder Solutions).

7.1 Vysocehlinité pěněné ostřivo

Metoda pěnění byla vybrána s ideou výroby lehčeného ostřiva s obsahem Al_2O_3 vyšším než 55 % a nízkým obsahem akcesorických oxidů.



Obr. 60: Napěněné suspenze P1 a P2 (vlevo), P2 po vysušení (vpravo)

Základem přípravy tohoto typu ostřiva je napěnění křemičitého solu přidavkem pěnotvorné přísady, aplikace gelačního činidla a následný přidavek mikroplniv. Proces pěnění probíhá ve vysokorychlostním laboratorním míšiči. Následuje odlití do formy viz Obr. 60, sušení a výpal.

Po sérii experimentálních pokusů došlo k určení poměru křemičitého solu vůči sypkým složkám pro dosažení litrové hmotnosti pod $1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Po vytvoření napěněné suspenze byly suspenze odlity do nádob, ve kterých byly ponechány 24 hodin v laboratorním prostředí. Pro získání vyššího množství lehčeného ostřiva byl použit vysokorychlostní míšič Brio viz Obr. 61, který je schopen míchat v laboratorních podmínkách objem 10 litrů napěněné suspenze.



Obr. 61: Vysokorychlostní míšič Brio

Následující Tab. 27 prezentuje receptury, které byly následně testovány ve větším měřítku za použití vysokorychlostního míšiče Brio, který je schopen míchat v laboratorních podmínkách větší objem napěněné suspenze.

Tab. 27 Receptury vysocehlinitých pěněných suspenzí

Suroviny	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
NO 652	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
NO625	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
NO325	16,5	16,5	16,5	16,5	16,5	16,5	16,5	16,5
Köstrosol 1530 KD	42,5	42,5	42,5	42,5	42,5	42,5	42,5	42,5
3M NH ₄ Cl	0,5	0,5	0,5	-	-	-	-	-
ROK10	-	-	-	-	0,5	-	-	-
2M NaCl	-	-	-	0,5	-	-	-	-
1M Ca(NO ₃) ₂	-	-	-	-	-	0,5	-	-
CA14M	-	-	-	-	-	-	0,5	0,5
Pěnicí přísada	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Při mísení bylo použito 3 rychlostí míchání. Napěněná suspenze byla v rámci laboratorního zkoušení odlévána do plastových forem.

Tab. 28: Výsledná litrová hmotnost pěněných suspenzí

	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
Rychlost mísení [ot./min.]	80	120	180	180	120	120	120	80
Litrová hmotnost	700	600	520	600	600	610	570	620

Po 24 hodinách byla zatuhlá suspenze vložena do sušárny a sušena při 110 °C 24 hodin. Při sušení dochází popraskání materiálu vlivem odchodu fyzikálně vázané vody viz Obr. 62. Dochází tak ke vzniku úlomků o průměrné velikosti 1-4 cm.



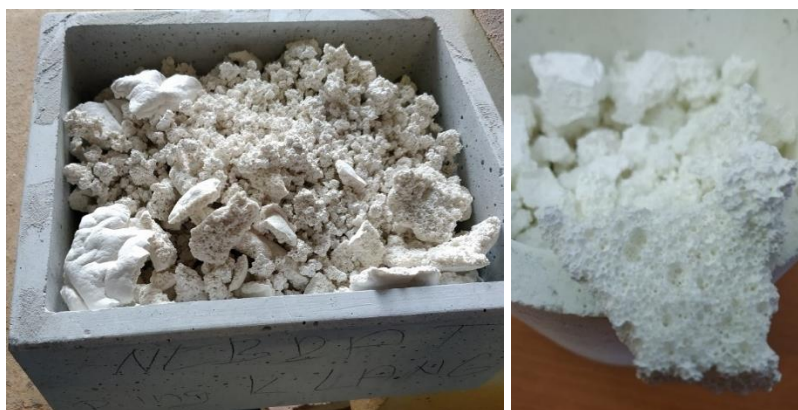
Obr. 62: Napěněná suspenze P2 (vlevo), po vysušení (vpravo)

Vlivem zvýšení otáček bylo možné dosáhnout snížení litrové hmotnosti suspenze o $180 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ u receptury P3. Tato receptura však po 24 hodinách vykazovala pokles materiálu v nádobě o 10 mm. Receptura P2 vykazuje stabilitu pěny při rychlosti mísení 80 a 120 ot./min. Po vysušení dochází k popraskání materiálu v celém jeho objemu. Aplikace gelačního činidla 2M NaCl (P4) se neosvědčil, během 24 hodin došlo k úplné destabilizaci a zániku pěny. Po použití gelačního činidla ROK10 (P5) byla po 24 hodinách v materiálu viditelná trhлина. Tento jev je způsoben nestejným sušením v objemu sušeného materiálu a vzniku vnitřního napětí. Použitím gelačního činidla 1M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ došlo k přípravě napěněné suspenze s litrovou hmotností $610 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Během 24 hodin však došlo k destabilizaci pěny a jejímu zániku. Tento výsledek je v souladu s testováním v kapitole 4.2., kdy se toto gelační činidlo projevuje pouze tvorbou sraženiny, nedochází k tvorbě gelu v celém objemu suspenze. Podle řešerše je jako vhodné gelační činidlo popisován hlinitanový cement (stejně jako v kapitole 6.6. byl použit hlinitanový cement CA14M).

Tuhnutí suspenze (P7) bylo pozorovatelné již 10 minut od přidání hlinitanového cementu do mísiče. Litrová hmotnost byla $570 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Po 2 hodinách byl materiál zcela zatuhlý a bylo ho možné odformovat. Snížením otáček na 80 ot./min. (P8) je možné zvýšit litrovou hmotnost o $50 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

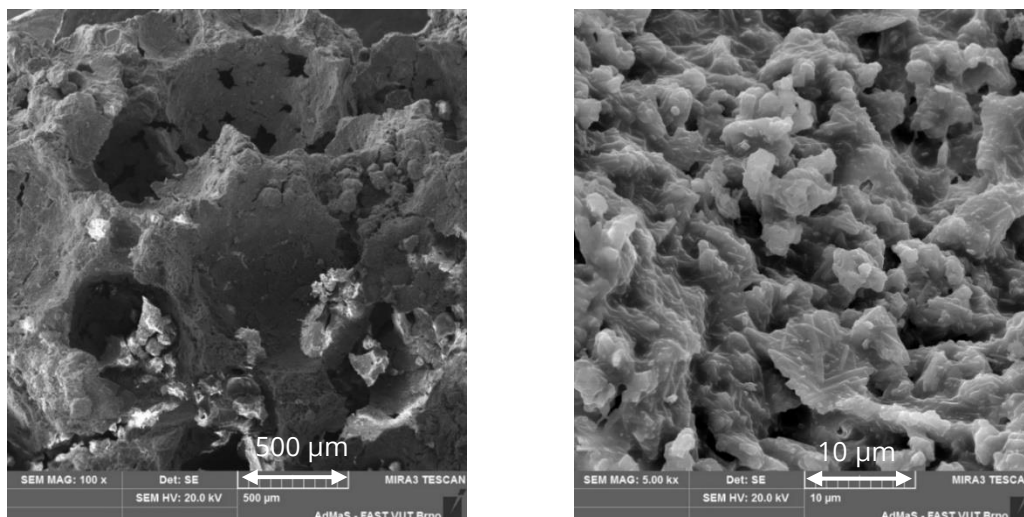
Jako optimální pro vytvoření stabilní napěněné suspenze se tak jeví použití rychlosti otáčení metly 120 ot./min. Průměrná hodnota litrové hmotnosti, které lze při zachování poměrů vstupních surovin, je $570\text{-}600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Následně byly vysušené materiály vypáleny při teplotě $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ s izotermickou dobou výdrže 300 minut a teplotním nárůstem $4 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a následným pozvolným chlazením. Materiál po výpalu je prezentován na Obr. 63.



Obr. 63: Surový materiál po vysušení P2 (vlevo) a po výpalu (vpravo)

Výpalem a následným podrcením na čelistovém drtiči je možné připravit lehčená pěněná ostřiva (LPO). Vnitřní struktura ostřiv byla pozorována pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu TESCAN MIRA 3. Na Obr. 64 je prezentována vnitřní struktura LOP2.



Obr. 64: Vnitřní struktura LPO2 po výpalu na 1500 °C – vlevo při zvětšení 100x, vpravo při zvětšení 5000x
 Při analýze je možné pozorovat kulovité póry, které vznikly napěněním. Průměrná velikost pórů je 250 μm. Při zvětšení 5000x jsou na stěnách kulovitých pórů viditelné vykrytalizované jehlice mullitu, jejichž velikost je 2-4 μm. Charakteristiky LOP pro frakci 3-6 mm jsou uvedeny v následující Tab. 29.

Tab. 29: Sledované charakteristiky lehčených pěněných ostřiv

<i>Kritéria hutnosti</i>	Označení pěněných ostřiv		
	LPO2	LPO5	LPO7
Objemová hmotnost	912	888	948
Zdánlivá pórovitost	70,25	72,08	69,36
Nasákavost	75,19	76,31	73,13
Zdánlivá hustota	3088	3063	3095
<i>Dodatečné objemové změny [%]</i>			
DOZ 1450/5 h	-0,55	-1,25	-1,99
DOZ 1500/5 h	-1,89	-2,67	-3,41
<i>Chemické složení [%]</i>			
SiO ₂	26,56	26,62	26,41
Al ₂ O ₃	71,26	70,93	71,13
TiO ₂	0,12	0,14	0,09
Fe ₂ O ₃	0,48	0,55	0,62
CaO	0,36	0,33	0,81
MgO	0,31	0,72	0,29
K ₂ O	0,49	0,51	0,46
Na ₂ O	0,23	0,20	0,19

Všechna připravená LPO lze jako lehčená označit, jelikož charakteristikou žárovzdorných lehčených materiálů je minimální zdánlivá pórovitost 45 %. Z výsledků v Tab. 29 vyplývá, že metodou pění a následným výpalem lze připravit lehčená ostřiva, která mají po výpalu objemovou hmotnost nižší než $1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Nejnižší objemové hmotnosti $888 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ bylo dosaženo použitím gelačního činidla ROK10. Gelace pomocí $3\text{M NH}_4\text{Cl}$ vykazuje objemovou hmotnost o $24 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ vyšší, použitím gelačního činidla hlinitanového cementu dochází k dalšímu zvýšení objemové hmotnosti o $48 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Opakovaný výpal za účelem ověření objemové stability LOP byl prováděn za stejných podmínek, jako prvotní výpal. Výsledné hodnoty ukazují, že přídavek gelačních činidel s obsahem MgO (ROK10) a CaO (CA14M) má negativní vliv na dodatečné objemové změny po výpalu, oproti gelačnímu činidlu $3\text{M NH}_4\text{Cl}$. Jako objemově stabilní po opakovaném výpalu na teplotu $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ lze charakterizovat LPO2 a LPO5, jelikož jejich hodnoty jsou nižší než $-1,5 \%$. Tato ostřiva tak lze použít při aplikaci v lehčených tvarových nebo netvarových žáromateriálech s cílenou aplikační teplotou do $1450 \text{ }^\circ\text{C}$. Hodnoty zjištěné pro opakovaný výpal $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ jsou u všech připravených LPO vyšší než $-1,5 \%$, a tudíž není vhodné, aby byly aplikovány v žáromateriálech, jejichž cílená aplikační teplota je vyšší než $1450 \text{ }^\circ\text{C}$.

7.2 Křemičité pění ostřivo

V Tab. 30 je uvedeno chemické složení surovin, použitých při přípravě pění ostřiva.

Tab. 30: Charakteristické parametry použitých surovin

Chemické složení [%]	ST2	ST9	DZL
SiO ₂	99,30	99,26	94,88
Al ₂ O ₃	0,29	0,31	1,16
TiO ₂	0,03	0,04	0,01
Fe ₂ O ₃	0,17	0,16	0,74
CaO	0,01	0,01	2,94
MgO	-	-	-
K ₂ O	-	-	0,07
Na ₂ O	-	-	0,07

Základními surovinami jsou sklářské písky (ST2, ST9) a dinasový zlom (DZL), další suroviny byly charakterizovány v kapitole 5. Byly ověřeny dvě receptury viz Tab. 31, kdy cílem bylo použití alespoň 15 % dinasového zlomu v receptuře lehčeného ostřiva.

Tab. 31: Receptury dinasových pěněných suspenzí

Suroviny	DOP1	DOP2
Sklářský písek ST9	13,0	8,0
Sklářský písek ST2	22,0	22,0
Dinasový zlom 0-1 mm	15,0	20,0
Mikrosilika E 983	5,0	5,0
Köstrosol 1530 KD	42,0	42,0
3M NH ₄ Cl	0,5	0,5
Pěnicí přísada	0,5	0,5

Po odlití měly napěněné suspenze litrovou hmotnost $600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, což je v souladu s předchozí kapitolou a tuto hodnotu lze určit jako minimální pro dostatečnou stabilitu systému při zvoleném poměru surovin. Po 24 hodinách byl materiál vysušen. Připravené ostřivo bylo následně vypáleno společně se sortimentem komínových vložek ve výrobě při teplotě $1150 \text{ }^\circ\text{C}$. Ostřivo bylo umístěno dovnitř dvou na sebe postavených tvarovek viz Obr. 65, které jsou vypalovány na pálící pomůcce s uzavřeným dnem. Cílem tohoto postupu je úspora energie při procesu výpalu.



Obr. 65: Dinasové pěněné ostřivo po výpalu se sortimentem komínových vložek
V Tab. 32 jsou uvedeny kritéria hutnosti a chemické složení ostřiv DOP1 a DOP2.

Tab. 32: Výsledné parametry testovaných dinasových pěněných ostřív

<i>Kritéria hutnosti</i>	Označení pěněných ostřív	
	DOP1	DOP2
Objemová hmotnost	915	873
Zdánlivá pórovitost	58,57	60,53
Nasákavost	63,99	69,31
Zdánlivá hustota	2209	2211
<i>Chemické složení [%]</i>		
SiO ₂	98,53	98,60
Al ₂ O ₃	0,50	0,45
TiO ₂	0,20	0,19
Fe ₂ O ₃	0,25	0,27
CaO	0,12	0,13
MgO	0,07	0,08
K ₂ O	0,19	0,17
Na ₂ O	0,14	0,11

Připravená ostřívka vykazují po výpalu objemovou hmotnost nižší než 1000 kg·m⁻³. Obě ostřívka je možné charakterizovat jako lehčená, jelikož zdánlivá pórovitost je vyšší než 45 %. Z pohledu chemického složení se podle předpokladu jedná o materiál s vysokým obsahem SiO₂. Zastoupení minoritních oxidů se pohybuje do 0,3 %. Jako vhodnější se jeví lehčené ostřívko DOP2, které v receptuře obsahuje 20 % dinasového zlomu.

7.2.1 Testování pěněného ostřívka v receptuře lehčené dinasové lehčené tvarovky

Připravené lehčené dinasové ostřívko DOP2 bylo testováno ve výrobku LS8-155, jako náhrada křemeliny, která je v receptuře zastoupena v 20 %. Připravené lehčené tvarovky byly poloprovozně připraveny v rámci výroby RHIM CZ. Konkrétní receptura není s ohledem na know-how společnosti uvedena. Výpal proběhl při teplotě 1400 °C s posunem vozu 80 minut viz Obr. 66. Vypálené lehčené tvarovky jsou pevné, nedochází ke drolení hran ani rohů.



Obr. 66: Lehčené dinasové tvarovky LS8-155

Během výpalu nedošlo ani k žádnému vzniku trhlin, proces výroby lze považovat za standardní. V Tab. 33 jsou uvedeny charakteristické parametry testovaných tvarovek.

Tab. 33: Charakteristické parametry lehčených dinasových tvarovek

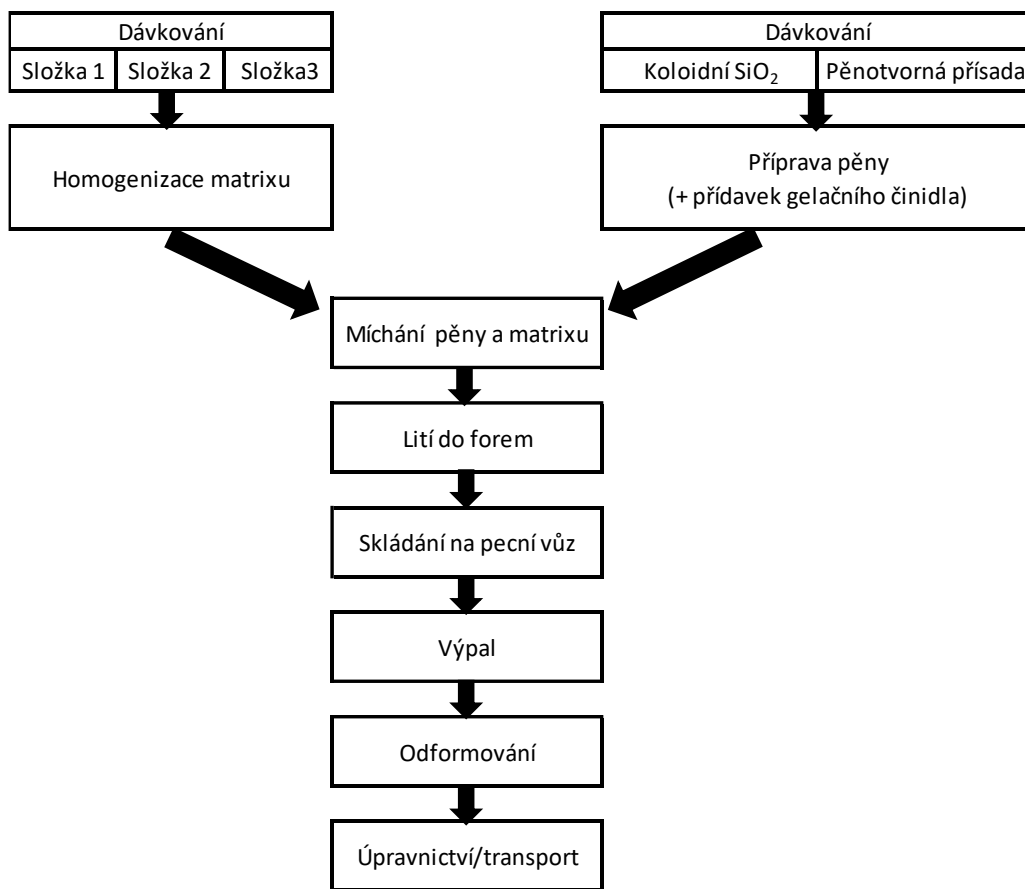
	LS8-155 DOP1	LS8-155 DOP2	LS8-155 REF
Objemová hmotnost [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	862	843	800
Klasifikační teplota 1550 °C/12 h [%]	+0,44	+0,32	+0,45
Pevnost v tlaku [MPa]	2,3	2,2	2,0

Výsledky obou testovaných sad tvarovek LS8-155 DOP1 a LS8-155 DOP2 vykazují lepší hodnoty z hlediska pevnosti v tlaku a klasifikační teploty. Objemová hmotnost je mírně vyšší, než by bylo potřebné pro klasifikaci lehčeného tvarového materiálu s objemovou hmotností 800 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Tento fakt je způsoben z důvodu vyšší teploty výpalu, než je pro standardní výrobu LS8-155 běžné. Je pravděpodobné, že při snížení teploty výpalu dojde k poklesu objemové hmotnosti a současně pevnosti v tlaku a poklesu nárůstu lineárních změn při stanovení klasifikační teploty. Přesto lze považovat lehčená dinasová ostřiva jako vhodnou alternativu křemeliny při výrobě lehčených dinasových tvarovek.

7.3 Poloprovozní výroba pěněných ostřiv

Na základě získaných informací při řešení čtvrté etapy bylo navrženo schéma výroby lehčených pěněných ostřiv, které je uvedeno na Obr. 67. V současných podmínkách

výroby RHI Magnesita CZ není významně potřeba měnit zavedené technologie, pro účely výroby pěněných ostřiv je potřebný vysokorychlostní mísič.



Obr. 67: Schéma přípravy lehčených pěněných materiálů

7.4 Vyhodnocení ETAPY IV

V první fázi této etapy byly vybrány stejné suroviny, které byly základem jemnozrnných past, viz kapitola 5.1. Pro vylehčení past byla vybrána metoda napěňování. Metodou pění se podařilo připravit lehčené ostřivo s obsahem Al_2O_3 vyšším než 71 %, které má potenciál uplatnění v lehčených tvarových nebo netvarových vysocehlinových žáromateriálech.

Ve druhé fázi této etapy byla technologie napěňování ověřena při přípravě křemičitého lehčeného ostřiva. Bylo ověřeno, že při zachování poměru sypkých surovin a křemičitého solu je možné toto ostřivo připravit. Následně bylo využito jako vstupní surovina pro výrobu lehčené dinasové tvarovky LS8-155 (lehčený dinas

s objemovou hmotností $800 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, klasifikační teplota $1550 \text{ }^\circ\text{C}$). Výsledné hodnoty ukazují, že toto ostřívo má potenciál být aplikováno v reálné výrobě a nahradit ve standardních recepturách současně používané materiály.

ZÁVĚR

Předkládaná disertační práce se zabývá metodou sol-gel a možnostmi její aplikace při výrobě netvarových žárovzdorných výrobků. Práce, ve své teoretické části, podrobně popisuje princip metody sol-gel a současný stav poznání o aplikaci metody do výroby žáromateriálů. Detailně se zabývá popisem netvarových žárovzdorných materiálů, ve kterých je metoda sol-gel následně, v experimentální části práce, testována. Popsána je problematika výroby žárobetonů, jejich rozdělení a suroviny používané pro jejich výrobu. Praktické použití metody sol-gel při vývoji nové receptury bezcementového žárobetonu a při vývoji nového lehčeného ostřiva je popsáno v experimentální části práce.

První etapa popisuje studium chování křemičitých solů s gelačními činidly. Jedním z výstupů je poznání, že prášková gelační činidla nejsou vhodná. Gel s vyšší koncentrací pevných částic se při sušení smršťuje méně než s koncentrací nižší. Při výpalu xerogelu zůstává jeho struktura amorfní až do teploty 800 °C, při dalším zahřívání 1000 °C vzniká β -cristobalit a γ -tridymit, který při teplotě nad 1400 °C rekrystalizuje na cristobalit. Výsledkem první etapy je pevný kompaktní gel připravený pomocí gelačního činidla 3M NH_4Cl 5 % z Köstrosolu 1530 KD.

Druhá etapa experimentální práce se zabývala studiem chování systému sol-mikroplnivo-gelační činidlo. Tabulární korund je nejméně reaktivní mikroplnivo a při jeho použití vzniká po výpalu nejmenší množství mullitu. Z hlediska mullitizace je nejvýhodnější použití reaktivního Al_2O_3 . Mullit krystalizuje při teplotách nad 1400 °C. Doručený obsah mikrosiliky v jemnozrnném matrixu je do 14 %. Výstupem této etapy je pojivový systém MS14KN40.

Třetí etapa byla věnována aplikaci pojivového systému vyvinutého ve druhé etapě do jemnozrnných a hrubozrnných žárobetonů a jejich poloprovoznímu ověření. Použitím jemnozrnného ostřiva andalusitu je možné dosáhnout smrštění po výpalu

na 1500 °C v rozmezí -1,2 až -2,3 %. Použitím hrubozrnného vysocehlinitého ostřiva je možné připravit bezcementový žárobeton s maximálními trvalými délkovými změnami +0,11 % po výpalu na teplotu 1500 °C. Mullitové ostřivo vykazuje nejvyšší odolnost vůči abrazi. Jako nejuniverzálnější se jeví andalusitové ostřivo. Během testování bezcementové žárobetonky projevily vyšší odolnost vůči působení koroznímu namáhání roztaveného uhlíčitanu draselného. Při transferu z laboratorního prostředí do poloprovozní výroby bylo prokázáno, že připravený žárobeton R1 je konkurenceschopný běžným výrobkům. Dále bylo ověřeno, že bezcementové žárobetonky lze vypalovat bez procesu temperace a tím získat úsporu výrobních nákladů. Z ekonomického hlediska byl připravený bezcementový žárobeton konkurenceschopný oproti nízkocementovému žárobetonu. Žárobetonky připravené metodou sol-gel jsou schopny dosáhnout stejných případně v některých případech lepších vlastností než srovnatelné nízkocementové žárobetonky.

Čtvrtá etapa byla věnována aplikaci metody sol-gel do výroby lehčených ostřiv. Pro vylehčení past byla vybrána metoda napěňování. Metodu sol-gel je možné aplikovat při výrobě lehčeného ostřiva s obsahem Al_2O_3 vyšším než 71 % a křemičitého ostřiva s obsahem SiO_2 nad 98 %. Navržená technologie výroby nemá na přípravu pěněných suspenzí vysoké technologické nároky a lze ji úspěšně aplikovat v současných výrobních podmínkách.

PŘÍNOS PRO VĚDNÍ OBOR A PRAXI

Vědecký přínos této disertační práce spočívá v ucelení poznatků vývoje žárobetonů připravených metodou sol-gel, tedy od samotné přípravy gelačního systému až po konečný produkt. Dalším významným přínosem je popis korozního chování bezcementových žárobetonů. Výsledky výzkumné práce byly publikovány v odborných recenzovaných časopisech.

Praktický přínos této práce spočívá v řešení aktuálních požadavků žárovzdorného průmyslu na ekonomickou a ekologickou stránku výroby žárovzdorných keramických materiálů. V současné době se z důvodu vysokých cen energií hledají způsoby snižování energetické náročnosti výroby. Použitím žárobetonu připraveného metodou sol-gel je možné omezit proces sušení, čímž dojde k úspoře energií výrobního závodu. Praktický význam spočívá v ověření výroby žárobetonu a lehčeného ostřiva v poloprovozním měřítku s pozitivními výsledky a tím pádem v možnosti zařazení nových hutných i lehčených žáromateriálů do výrobního programu společnosti.

Pedagogický význam spočívá v implementaci získaných zkušeností a poznatků o žáromateriálech připravených metodou sol-gel do struktury předmětu BJ014 – Speciální keramika, ve kterém jsou studenti bakalářského studia seznamováni s žárovzdornými materiály. V rámci laboratorních cvičení si metodu sol-gel prakticky vyzkouší při přípravě bezcementového žárobetonu.

Seznam použitých zdrojů

- [1] KUTZENDÖRFER, Jaroslav a František TOMŠŮ. *Žárovzporné materiály: díl 1*. 1. vyd. Praha: ČSVTS - Silikátová společnost České republiky, 2008. ISBN 978-80-0202076-9.
- [2] LANG, Karel. *Žárovzporné materiály: díl 2*. 1. vyd. Praha: ČSVTS - Silikátová společnost České republiky, 2010. ISBN 978-80-0202244-2.
- [3] ČSN EN 12475-1. *Klasifikace žárovzporných výrobků tvarových hutných - Část 1: Hlinitokřemičité výrobky*. 1. vyd. Praha: Český normalizační institut, 1999.
- [4] ČSN EN ISO 10081-1. *Klasifikace žárovzporných výrobků tvarových hutných - Část 1: Hlinitokřemičité výrobky*. 1. vyd. Praha: Český normalizační institut, 2005.
- [5] STAROŇ, Jozef a František TOMŠŮ, F. *Žiaruvzporné materiály: Výroba, vlastnosti a použitie*. Bratislava: Vydavateľstvo Alfa, 1992. ISBN 978-80-0501023-1.
- [6] HENEK, Milan a kol. *Torkretování ztekucených a chemicky vázaných žárobetonů*. Hutní keramika 2015. Ostrava: TANGER, 2015. s. 52-58. ISBN 978-80-87294-93-2.
- [7] ČSN EN 1402-1. *Žárovzporné výrobky netvarové - Část 1: Úvodní ustanovení a klasifikace*. 1. vyd. Praha: Český normalizační institut, 2004.
- [8] ČSN EN ISO 1927-1. *Žárovzporné výrobky netvarové (monolitické) - Část 1: Úvodní ustanovení a klasifikace*. 1. vyd. Praha: Český normalizační institut, 2013.
- [9] SEVEN REFRACTORIES, Cement brochure. [online]. 2021, 12, [cit. 2024-05-16]. Dostupné z: https://www.sevenrefractories.com/wp-content/uploads/2021/12/Brochure_CEMENT.pdf
- [10] ROUTSCHKA, Gerald a Hartmut WUTHNOW. *Praxishandbuch Feuerfeste Werkstoffe*. 5. vyd. Essen: Vulkan-Verlag, 2011. ISBN 978-3802731617.
- [11] SILVA Abílio, SEGADAES Ana a Tessaleno DEVEZAS. Design of the particle size composition of an alumina powder matrix for maximum flowability and minimum water content. *Materials Science Forum* [online]. 2006, **530-531**, 425-430 [cit. 2024-05-16]. Dostupné z: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.530-531.425>
- [12] SARKAR, Ritwik. Particle Size Distribution for Refractory Castables: A Review. *Internation Ceramic Review* [online]. 2006, **65**, 82-86. [cit. 2024-05-16]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/BF03401156>
- [13] TOMŠŮ, František a Štefan PALČO. From conventional refractory castables to actual high-quality hydraulic bonded products -

- development during the last forty years. *Internation Ceramic Review*. 2011, **60**(3), 202-207. D. V. S. Verlag GmbH. ISSN 0938-9806.
- [14] BAYAOUMIB Ibrahim, EWAISA Emad a Ahmed EL-AMIRA. Rheology of refractory concrete: An article review. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* [online]. **61**(5), 453-469 [cit. 2024-05-17]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2021.03.003>
- [15] LUZ Ana, BRAULIO Mariana a Victor PANDOLFELLI. *Refractory castable engineering*. Göller Verlag: Baden, 2015. ISBN 978-3-87264-004-8.
- [16] LEVIN E. M., HALL F.P. a H.F. MCMURDIE. Phase Diagrams for Ceramists, *The American Ceramics Society*. Columbus, 1956.
- [17] HEINEMANN, Robert. *Classic and Advanced Ceramics: From Fundamentals to Applications*. John Wiley & Sons: Darmstadt, 2010. ISBN 978-3-527-63018-9.
- [18] ANGGONO, Juliana. Mullite Ceramics: Its Properties, Structure, and Synthesis. *Jurnal Teknik Mesin* [online]. **7**(1), 1-10 [cit. 2024-05-17]. Dostupné z: <https://doi.org/10.9744/jtm.7.1.pp>
- [19] KLEIN, Lisa. Sol-Gel Processing of Silicates. *Annual Review of Materials Science* [online]. **15**(1), 227-248 [cit. 2024-05-17]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.15.080185.001303>
- [20] BRADT, Richard. The Sillimanite Minerals: Andalusite, Kyanite, and Sillimanite. *Ceramic and Glass Materials* [online]. 41-48, 2008 [cit. 2024-05-17]. Dostupné z: https://doi.org/10.1007/978-0-387-73362-3_3
- [21] TOMBA, Analia. Elongated mullite crystals obtained from high temperature transformation of sillimanite. *Ceramics international* [online]. **25**(3), 245-252, 1999 [cit. 2024-05-17]. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(98\)00031-5](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(98)00031-5)
- [22] SAINZ, M. A. Microstructural evolution and growth of crystallite size of mullite during thermal transformation of kyanite. *Journal of the European Ceramic Society*. **17**(11), 1277-1284, 1997. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(96\)00231-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(96)00231-2)
- [23] MAKRYGIANNIS, Ioannis a Athena TSETSEKOU. Effect of Expanded Perlite in the Brick Mixture on the Physicochemical and Thermal Properties of the Final Products. *Journal of Composites Science*. **6**(7), 211, 2022. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/jcs6070211>
- [24] CHANDRA, Satish a Leif BERNTSSON. *Lightweight aggregate concrete: Science, technology and applications*. N.J.: Noyes Publications, Norwich, 2002. ISBN 08-155-1486-7.

- [25] NEVŘIVOVÁ, Lenka. *Cenosféry, nová možnost lehčení žárovzdorných materiálů*. Juniorstav 2004. Brno: VUT v Brně. 290, 2004. ISBN: 80-214-2560-1.
- [26] SCHACHT, Charles. *Refractories handbook*. Boca Raton: CRC Press. 520, 2004. ISBN 9780824756543.
- [27] QUINFEG, Shu a Wang YANFEI. Effect of Na₂O on dissolution rate of alumina in CaO-Al₂O₃-MgO-SiO₂ slag. *ISIJ International* [online]. **55**(11), 2297-2303, 2015 [cit. 2024-05-17]. Dostupné z: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-211>
- [28] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. Druhé vydání. Praha (Bratislava): SNTL/Alfa, 1988, 516 s. ISBN 04-816-88.
- [29] SECAR RANGE – solution for refractories [online]. 8 s. [cit. 2024-05-17]. Dostupné z: <https://www.yumpu.com/en/document/read/6274691/secarr-solutions-for-refractories>
- [30] LEE E., VIEIRA W., ZHANG S., AHARI K.G., SARPOOLAKY H. a PARR C. Castable refractory concretes. *International Materials Reviews* [online], **46**(3), 145-167, 2001 [cit. 2024-05-17]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1179/095066001101528439>
- [31] ANTOŠ, Petr a Alois BURIAN. *Vodní sklo: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 1. vyd. Ústí nad Labem: Sand team, 2002, 135 s. ISBN 80-238-9515-X.
- [32] MA Weiping a P. W. BROWN. Mechanisms of reaction of hydratable aluminas. *Journal of American Ceramics Society* [online]. **82**(2), 453-456, 1999 [cit. 2024-05-17]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.1999.tb20085.x>
- [33] CARDOSO F., INNOCENTINI M., MIRANDA M., VALENZUELA F., PANDOLFELLI V.C. Drying Behavior of Hydratable Alumina-Bonded Refractory Castables. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. **24**(5), 797-802, 2004 [cit. 2024-05-17]. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00326-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00326-1)
- [34] BEZERRA B. P., LUZ A.P., PANDOLFELLI V.C. Novel drying additives and their evaluation for self-flowing refractory castables. *Ceramics International* [online]. **46**(3), 3209-3217, 2020 [cit. 2024-05-17]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.025>
- [35] MONTASER I., SOLOMAO R., PANDOLFELLI V.C. Refractory Castables Based on Colloidal Silica and Hydratable Alumina. *American Ceramic Society Bulletin* [online]. **86**(9), 58-61, 2007 [cit. 2024-05-17]. Dostupné z:

https://www.researchgate.net/publication/285899882_Refractory_Castables_Based_on_Colloidal_Silica_and_Hydratable_Alumina

- [36] YE L., LIU G., DAFIE D., ZHONGTAO L., LVPING F., LIUGANG C. Effect of grinding on the hydration of hydratable alumina and properties of hydratable alumina-bonded castables. *Ceramics International* [online]. **47**(5), 6505-6512, 2021 [cit. 2024-05-17]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.234>
- [37] BENZEL, James. *Fundamental investigation of phosphate bonding*. Atlanta: Georgia Institute of Technology, 1982 [cit. 2024-05-17]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/1853/33270>
- [38] BECK, W.R. Crystallographic inversions of the aluminium orthophosphate and their relation to those of silica. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 32(4), 147-151, 1949 [cit. 2024-05-17]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1949.tb18940.x>
- [39] PALČO, Štefan. *Žárovzdorné materiály. Díl III, Bázické žiaruvzdorné materiály*. Praha: Silikátová společnost České republiky, 2010. ISBN 978-80-02-02245-9.
- [40] ČSN EN ISO 10081-4. *Klasifikace žárovzdorných výrobků tvarových hutných - Část 4: Speciální výrobky*. 1. vyd. Praha: Český normalizační institut, 2015.
- [41] 1999/833/EC Rozhodnutí komise EU. [cit. 2024-05-17]. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A31999D0833>
- [42] Seven Refractories – Tap holes. [cit. 2024-05-17]. Dostupné z: <https://www.sevenrefractories.com/solutions/iron-industry/seven-taphole-clay/>
- [43] BERGNA Horacio. *The Language of Colloid Science and Silica Chemistry*. In: BERGNA, H. E., ROBERTS, O. W. *Colloidal silica: fundamentals and applications*. Boca Raton: CRC Taylor, 2006. ISBN 978-082-4709-679.
- [44] Stabilita suspenzí a disperzí – Proč jsou parametry jako velikost částic, zeta potenciál a reologické vlastnosti tak důležité? ANAMET [online]. 2020 [cit. 2024-05-18]. Dostupné z: https://www.anamet.cz/odborne_akce/stabilita-suzpenzi-disperziproc-jsou-parametry-jako-velikost-castic-zeta-potencial
- [45] AYOURIL. Diagram of the electrostatic and steric contributions to colloid stability. *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco: Wikimedia Foundation, 2001 [cit. 2024-05-18]. Dostupné z: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:ElectroSteric_Stabilization.jp

- [46] SHAW D.I. *Introduction to colloid and surface chemistry*. 4. vydání. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2003, 306 s. ISBN 0750611820.
- [47] ILLER R.K. *The Chemistry of Silica, Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry*. John Wiley: New York, 886 s., 1979.
- [48] EXNAR Petr. *Metoda sol-gel*. 1. vydání. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2006, 61 s. ISBN 9788073720636.
- [49] KLEIN Lisa. *Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics, and specialty shapes*. New Jersey: Noyes publications, 1988, 407 s. ISBN 0-8155-1154-X.
- [50] BRAULIO M.A.L., TONTRUP C., MEDEIROS J. a PANDOLFELLI V.C. *Colloidal alumina as a novel castable bonding system* [online]. *Refractories Worldforum*, 3, 135-141, 2011 [cit. 2024-05-18]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/284479228_Colloidal_alumina_as_a_novel_castable_bonding_system
- [51] LUZ A.P., LOPES S.J.S., GOMES D. T. a PANDOLFELLI V.C. High-alumina refractory castables bonded with novel alumina-silica-based powdered binders. *Ceramics International* [online]. **44**(8), 9159-9167, 2018, [cit. 2024-05-18]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.124>
- [52] SOLOMAO R., MARTINATTI I.S., FERNANDES L., SUNDBLOM A., GREENWOOD P. a TIBA P.R.T. Novel silanized colloidal silica-MgO self-flowing dispersions with improved hydroxylation resistance. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. **43**(13), 5691-5705, 2023 [cit. 2024-05-18]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.05.023>
- [53] GRACE GMBH & CO. KG, Worms, Spolková republika Německo. *Způsob získání suspenze koloidního oxidu křemičitého v koncentraci nad jejím bodem gelace, produkt získaný tímto způsobem a jeho použití*. Česká republika. Patentový spis CZ 294932 B6. 10.02.2005
- [54] KERŠNEROVÁ L., ZEMÁNEK D., LANG K. a GOLASOVSKÁ H. *Koloidní roztoky SiO₂ a jejich využití v žárovzdorných materiálech*. In: *Suroviny 2021 : sborník abstraktů a přednášek: 20. 5. 2021, Praha*. Praha: Silikátová společnost České republiky, z.s., 2021. ISBN 978-80-02-02929-8.
- [55] GÜREL S.B. a ALTUN.: Reactive alumina production for the refractory industry. *Powder Technology* [online]. **196**(2), 115-121, 2009 [cit. 2024-05-18]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2009.07.007>
- [56] LIMA, Á. N. C., TOPOLSKI, D. K. Nanomaterials for Applications in Refractory Materials. *Nanostructured materials for engineering applications* [online]. **1**(1), 133-139, 2011 [cit. 2024-05-18]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-19131-2>

- [57] MYHRE, B., SANDBERG, The use of microsilica in refractory castables. Elkem Materials [online]. 28 s., 2009. [cit. 2024-05-18]. Dostupné z: <https://www.scribd.com/document/168798980/Https-Www-elkem-com-Global-ESM-Support-Technical-papers-Refractories-37-The-Use-of-Microsilica-in-Refractory-Castables>
- [58] HEINEMANN, R.B. *Classic and Advanced Ceramics: From Fundamentals to Applications*. Publisher, Darmstadt: John Wiley & Sons, 573 s., 2010. ISBN: 978-3-527-32517-7.
- [59] DOS ANJOS R.D., ISMAELL M.R., DE OLIVEIRA V., PANDOLFELLI V.C., Workability and setting parameters evaluation of colloidal silica bonded refractory suspensions, *Ceramics International* [online], **34**(1),165-171, 2008 [cit. 2024-05-18]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.09.004>
- [60] KANNABIRAN S., MINGHUA Z. No Cement Castable - An Innovative Solution for Energy Saving from Höganäs Bjuf AB [online]. *REFRA 2017, The Czech Ceramic Society* [cit. 2024-05-18]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/331546425_No_cement_castables
- [61] DIMITRIEV Y., IVANOVA R., IORDANOVA R. History of sol-gel science and technology. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy* [online]. **43**(2), 181-192, 2008 [cit. 2024-05-18]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/284312930_History_of_sol-gel_science_and_technology
- [62] POGORELOV S., SEMENYAK G.S., KOLMOGOROVA A. Sol-gel technology for the production of high-strength refractory materials based on binders. *IOP Conference Series Materials Science and Engineering* [online]. **962**(2), 1-5, 2020 [cit. 2024-05-18]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/962/2/022024>
- [63] NEVŘIVOVÁ L., KOVÁŘ, P., LANG, K., TVRDÍK, L., PTÁČEK, P. *The sol-gel proces in manufacture of refractory materials*. Chemické listy. Brno: VUT v Brně, FCH, s. 917-918, 2011. ISSN: 0009-2770.
- [64] NEVŘIVOVÁ L., KOTOUČEK M., KOVÁŘ P., VAŠICA L., LANG K. *Dense silica – properties, production and perspectives*. Refractories Worldforum, **2**(1), s. 65-68, 2013. ISSN: 1868-2405.
- [65] LUZ A.P., MOREIRA M.H., WÖHRMEYER C., PANDOLFELLI V.C. *Drying behavior optimization of dense refractory castables by adding a permeability enhancing active compound* [online]. **45**(7), 9048-9060, 2019 [cit. 2024-05-19]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.242>

- [66] KERŠNEROVÁ L., LANG K., KOVÁŘ P., NEVŘIVOVÁ L. *Improving the Properties of Refractory Materials by Sol-gel Method*. In sborník konference: REFRA 2019. Praha: Silikátová společnost, 2019.
- [67] NEESE J., KESSELHEIM B., ROLLMANN S., SCHEFFLER S. *HYBRID – Advance for Sol-Gel Bonded Refractory Concrete*. Refractories Worldforum. Baden: Göller Verlag. **11**(4), s. 37-43 , 2019. ISSN 1868-2405.
- [68] KLÁROVÁ M., VLČEK J., TOPINKOVÁ M., BURDA J., MARTAUS A., PRIESOL I., SZCZERBA J., Cement Substitution in High-Temperature Concrete, *Minerals* [online]. **11**(11), 1161, 2021 [cit. 2024-05-19]. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/min11111161>
- [69] ZHANG Y., ZHU L., CHEN L., LIU L., YE G. Influence of Magnesia on Demoulding Strength of Colloidal Silica-Bonded Castables. *Reviews on Advanced Materials Science* [online]. 58, s. 32-37, 2018 [cit. 2024-05-19]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1515/rams-2019-0008>
- [70] KHEZRABAD M.N., BRAULIO M.A.L., PANDOLFELLI V.C., GOLESTANI-FARD F., REZAIE H.R. Nano-Bonded Refractory Castables. *Ceramics International* [online]. **39**(4), s. 3479–3497, 2013 [cit. 2024-05-19]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.11.028>
- [71] SÖGAARD CH., FUNEHAG J., ABBAS Z. Silica sol as grouting material: a physio-chemical analysis. *Nano Convergence* [online]. **5**, 6, 2018 [cit. 2024-05-19]. <https://doi.org/10.1186/s40580-018-0138-1>
- [72] NOURI-KHEZRABAD M., LUZ A.P., SALVINI V.R., GOLESTANI-FARD F., REZAIE H.R., PANDOLFELLI V.C., Developing nano-bonded refractory castables with enhanced green mechanical properties. *Ceramics International* [online]. **41**(2), s. 3051–3057, 2014 [cit. 2024-05-19]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.10.143>
- [73] YANG R., QI Z., GAO Y., YANG J., ZHOU Y., LIU H., PENG L., JIAO J., Effects of alumina sols on sintering of α -alumina ceramics. *Ceramics International* [online]. **46**(13), s. 20865-20870, 2020 [cit. 2024-05-19]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.125>
- [74] DOS ANJOS R.D., ISMAELL M.R., DE OLIVEIRA V., PANDOLFELLI V.C., Workability and setting parameters evaluation of colloidal silica bonded refractory suspensions, *Ceramics International* [online]. **34**(1), s. 165-171, 2008 [cit. 2024-05-19]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.09.004>
- [75] ZHU X., YONGFEI Y., ZHOU Z., BIN X., XUDONG C. Multiwave rheology and dynamic light scattering characterizations for a two-step sol-gel transition of tetraethoxysilane hydrolysis and condensation. *Journal of Sol-Gel*

- Science and Technology* [online]. **88**(1), s. 255-262, 2018 [cit. 2024-05-19]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4788-6>
- [76] CLAUDIONICO. *Schematic representation of the different stages and routes of the sol-gel technology* [online]. Wikimedia Commons under the CC BY 4.0 licence. 2013 [cit. 2024-05-19]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/File:SolGelTechnologyStages.svg>
- [77] GENEVIEVE R., SMITH A.R., WHITTINGTON A.G. Viscosity of melts in the NaAlSiO₄-KAlSiO₄-SiO₂ system: Configurational entropy modelling. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. **524**, 119635, 2019 [cit. 2024-05-19]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2019.119635>
- [78] ZEMÁNEK D., LANG K., TVRDÍK L., VŠIANSKÝ D., NEVŘIVOVÁ L., ŠTURSA P., KOVÁŘ P., KERŠNEROVÁ L., DVOŘÁK K. Development and Properties of New Mullite Based Refractory Grog. Online. *Materials* [online]. **14**(4) s. 1-15, ISSN 1996-1944, 2021 [cit. 2024-05-19]. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ma14040779>
- [79] *Analytické metody v mineralogii*. In: Studijní materiály a doplňující informace k předmětům "Mineralogie" a "Mineralogie a petrografie" pro studenty HGF VŠB-TU [online]. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava [cit. 2024-05-28]. Dostupné z: <http://geologie.vsb.cz/malis/Analytick%20metody.pdf>
- [80] *Crystallography Open Database*. In: Crystallography Open Database [online]. Cambridge: University of Cambridge, c2003-2022 [cit. 2024-05-28]. Dostupné z: <http://www.crystallography.net/cod/>
- [81] *ICSD - the world's largest database for completely identified inorganic crystal structures*. In: ICSD: Inorganic Crystal Structure Database [online]. Eggenstein Leopoldshafen: FIZ Karlsruhe, c1987-2022 [cit. 2024-05-28]. Dostupné z: <https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/>
- [82] DUDÁK M. a VÁCLAVÍK M. *Rtuťová porozimetrie* [online]. b.r. [cit. 2024-05-28]. Dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/RP.pdf?redirected>
- [83] ČSN 72 1083 (721083). *Termické rozborý keramických surovin*. 1. vyd. Praha: Český normalizační institut, 2015.
- [84] KAIDE A., SAEKI T. Rheology of Silica Gel Obtained from Alkaline Sol Transition. *Nihon Reorogi Gakkaishi* [online]. **40**(4), s. 165-170, 2012 [cit. 2024-05-28]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1678/rheology.40.165>
- [85] TAKAHASHI J., KAWAI Y., SHIMADA S. Hot corrosion of cordierite/mullite composites by Na-salts. *Journal of the European Ceramic Society* [online].

22(12), s. 1959-1969, 2012 [cit. 2024-05-28]. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00529-5](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00529-5)

- [86] ZAWRAH M.F.M, KHALIL N.M. Effect of mullite formation on properties of refractory castables. *Ceramics International* [online]. 27(6), s. 689-694, 2001 [cit. 2024-05-28]. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(01\)00021-9](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(01)00021-9)
- [87] LUZ A.P., SILVA NETO A.B., SANTOS T., MEDEIROS J., PANDOLFELLI V.C. Mullite-based refractory castable engineering for the petrochemical industry. *Ceramics International* [online]. 39(8), s. 9063-9070, 2013 [cit. 2024-05-28]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.05.001>

Seznam obrázků

Obr. 1: Základní rozdělení žáromateriálů [3]	13
Obr. 2: Tvarový výrobek, prefabrikovaný výrobek, suchá směs	14
Obr. 3: Dělení žárobetonů podle normy ČSN EN 1402-1	16
Obr. 4: Struktura žárobetonu na řezu, A – hrubé ostřívo, B – jemnozrnný matrix..	17
Obr. 5: Aplikace shotkretu in-situ (vlevo), odformovaný prefabrikovaný dílec (vpravo) [9]	17
Obr. 6: Binární fázový diagram $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [16]	21
Obr. 7: Ternární fázový diagram $\text{CaO - Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [27]	26
Obr. 8: Elektrostatická stabilizace (vlevo) a stérická stabilizace částic (vpravo) [45]	33
Obr. 9: Vliv pH na stabilitu koloidního křemičitého roztoku [47]	34
Obr. 10: Průběh gelace v čase [75].....	44
Obr. 11: Princip metody sol-gel a možné způsoby její aplikace [76].....	46
Obr. 12: Schématické znázornění etap experimentální části disertační práce	50
Obr. 13: Schématické znázornění ETAPY I.....	55
Obr. 14: Schématické znázornění ETAPY II	56
Obr. 15: Schématické znázornění ETAPY III.....	57
Obr. 16: Schématické znázornění ETAPY IV	58
Obr. 17: Závislost doby gelace na množství gelačního činidla přidaného do Köstrosolu 1530.....	61
Obr. 18: Závislost doby gelace na množství gelačního činidla přidaného do Köstrosolu 1540.....	62
Obr. 19: Závislost doby gelace na množství gelačního činidla přidaného do Köstrosolu 1530 KD	64
Obr. 20: Závislost doby gelace na množství gelačního činidla přidaného do Köstrosolu 1540 KD.....	66
Obr. 21: Závislost doby gelace na množství gelačního činidla přidaného do Köstrosolu 0830 AS.	67
Obr. 22: Závislost doby gelace na množství gelačního činidla přidaného do Ludox-HS40.....	69

Obr. 23: Proces volnoprostorového sušení gelu vyjádřený smrštěním sušením a ztrátou vlhkosti gelu.....	70
Obr. 24: Proces přeměny gelu na xerogel – průběh lineárních změn během procesu sušení	71
Obr. 25: XRD difraktogram xerogelu po vysušení a výpalu na teploty 600 °C a 800 °C	72
Obr. 26: XRD difraktogram se zaměřením na teploty 1000 °C, 1200 °C, 1400 °C a 1600 °C	72
Obr. 27: XRD difraktogram se zaměřením na sekci 15-40° 2θ analyzovaných vzorků vysušeného xerogelu a po výpalu na určené teploty, zvětšená oblast 21.5-22.5° 2θ	73
Obr. 28: Srovnání obsahu skelné fáze, γ -tridymitu a β -cristobalitu po výpalu na různé teploty.....	74
Obr. 29: Termická analýza vzorku Köstrosol 1530 KD a gelačního činidla 1M NH ₄ Cl	74
Obr. 30: Termická analýza vzorku Köstrosol 1530 KD a gelačního činidla 2M NaCl	75
Obr. 31: Vliv teploty výpalu na mikrostrukturu xerogelu	75
Obr. 32: Mikrofotografie z rastrovacího elektronového mikroskopu vysoce čistých surovin (a) E 983, (b) NO 325, (c) NO 625, (d) NO 652.....	79
Obr. 33: Vliv teploty výpalu na délkové změny jednodílných past	83
Obr. 34: Vliv teploty výpalu na délkové změny jednodílných past	83
Obr. 35: Vliv teploty výpalu na mineralogické složení a délkové změny pasty TA 325	85
Obr. 36: Vliv teploty výpalu na mineralogické složení a délkové změny pasty NO 325.....	85
Obr. 37: Vliv teploty výpalu na mineralogické složení a délkové změny pasty NO 625.....	86
Obr. 38: Vliv teploty výpalu na mineralogické složení a délkové změny pasty NO 652.....	87
Obr. 39: Vliv teploty výpalu na mineralogické složení a délkové změny pasty E 983	87
Obr. 40: Vliv teploty výpalu na obsah mullitu v jednotlivých pastách.....	88
Obr. 41: Vliv teploty výpalu na objemovou hmotnost a zdánlivou pórovitost.....	90
Obr. 42: Vliv teploty výpalu na zdánlivou pórovitost.....	91
Obr. 43: Vliv teploty výpalu na obsah mullitu, korundu a cristobalitu v keramickém střepe SF	92
Obr. 44: Vliv obsahu mikrosiliky na zdánlivou pórovitost, zdánlivou hustotu a objemovou hmotnost po výpalu na teplotu 1600 °C.	93
Obr. 45: Vliv teploty výpalu na mikrostrukturu keramického střepe, receptura MS14	93
Obr. 46: Vliv teploty výpalu na trvalé délkové změny po výpalu	100
Obr. 47: Abrazie testovaných žárobetonů.....	100
Obr. 48: Distribuce velikosti pórů stanovená vysokotlakou rtuťovou porozimetrií	101

Obr. 49: Únosnost v žáru testovaných žárobetonů	102
Obr. 50: EDX sonda žárobetonu sgA a uA v místě penetrace korozního činidla....	104
Obr. 51: Pevnost v tlaku a pevnost v tahu za ohybu testovaných žárobetonů	108
Obr. 52: Únosnost v žáru testovaných žárobetonů	109
Obr. 53: Mikrostruktura testovaných žárobetonů	110
Obr. 54: LCC - EDX sonda – potvrzení obsahu alkálií v penetrovaném matrixu	111
Obr. 55: LCC XRD – difraktogram – červená korodované, modrá – nekorodované	111
Obr. 56: ULCC1 XRD – difraktogram – červená korodované, modrá - nekorodované	112
Obr. 57: ULCC1 - EDX sonda –penetrované – zelená barva značí zrno korundu, červená barva značí matrix.....	112
Obr. 58: NCC1 XRD – difraktogram – difraktogram – červená korodované, modrá- nekorodované.....	113
Obr. 59: Připravené žárobetony odlité do formy – vlevo, prefabrikovaný žárobeton po odformování – vpravo.....	114
Obr. 60: Napěněné suspenze P1 a P2 (vlevo), P2 po vysušení (vpravo).....	118
Obr. 61: Vysokorychlostní mísič Brio	119
Obr. 62: Napěněná suspenze P2 (vlevo), po vysušení (vpravo)	120
Obr. 63: Surový materiál po vysušení P2 (vlevo) a po výpalu (vpravo)	121
Obr. 64: Vnitřní struktura LPO2 po výpalu na 1500 °C – vlevo při zvětšení 100x, vpravo při zvětšení 5000x	122
Obr. 65: Dinasové pěněné ostřívo po výpalu se sortimentem komínových vložek	124
Obr. 66: Lehčené dinasové tvarovky LS8-155	126
Obr. 67: Schéma přípravy lehčených pěněných materiálů	127

Seznam tabulek

Tab. 1: Instalační techniky žárobetonů a názvy zpracovaných hmot.....	19
Tab. 2: Chemické složení a žárovzdornost hlinitanových cementů výrobce Imerys [29].....	27
Tab. 3: Mineralogické složení xerogelu po výpalu	73
Tab. 4: Charakteristické parametry použitých surovin.....	80
Tab. 5: Stanovení optimálního množství solu při konstantním rozliti.....	81
Tab. 6: Smrštění sušením jednodokomponentních past.....	82
Tab. 7: Pevnost v tlaku a smrštění sušením jednodokomponentní pasty s NO 652....	84
Tab. 8: Složení receptur vícekomponentních past.....	89
Tab. 9 Chemické složení receptur MS10-MS20	90
Tab. 10: Mineralogické složení receptur po výpalu na vybrané teploty	92
Tab. 11: Chemické a mineralogické složení vstupních surovin	96
Tab. 12: Základní poměr pro přípravu jemnozrnného žárobetonu	97
Tab. 13: Vybrané parametry žárobetonů po výpalu	97
Tab. 14: Receptury laboratorně připravených žárobetonů	98

Tab. 15: Vybrané charakteristiky laboratorně připravených žárobetonů.....	99
Tab. 16: Korozní odolnost žárobetonů	103
Tab. 17: Mineralogické složení vzorků z penetrovaných (-p) a nepenetrovaných oblastí.....	104
Tab. 18: Receptury srovnávaných žárobetonů.....	105
Tab. 19: Chemické složení receptur po výpalu na teplotu 1500 °C.....	106
Tab. 20: Kritéria hutnost vzorků vypálených na teplotu 1500 °C	107
Tab. 21 Receptury poloprovozně připravených žárobetonů	113
Tab. 22: Výsledky poloprovozně připravených žárobetonů.....	115
Tab. 23: Charakteristické vlastnosti poloprovozně připravených žárobetonů.....	116
Tab. 24: Surovinové náklady receptur R1-ULCC a R1bt.....	116
Tab. 25: Výrobní náklady žárobetonů R1-ULCC a R1bt	117
Tab. 26: Výsledné náklady žárobetonů R1-ULCC a R1bt	117
Tab. 27 Receptury vysocehlinitých pěněných suspenzí	119
Tab. 28: Výsledná litrová hmotnost pěněných suspenzí.....	120
Tab. 29: Sledované charakteristiky lehčených pěněných ostřiv	122
Tab. 30: Charakteristické parametry použitých surovin.....	123
Tab. 31: Receptury dinasových pěněných suspenzí	124
Tab. 32: Výsledné parametry testovaných dinasových pěněných ostřiv	125
Tab. 33: Charakteristické parametry lehčených dinasových tvarovek.....	126