

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2023

Bc. Roman Zbírál



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

# OPTIMALIZACE PROCESU VYTVRZOVÁNÍ A SUŠENÍ BEZCEMENTOVÉHO ŽÁROBETONU NA BÁZI KOLOIDNÍHO $\text{SiO}_2$

OPTIMIZATION OF THE HARDENING AND DRYING PROCESS OF NON-CEMENT REFRACTORY  
CASTABLES BASED ON COLLOIDAL  $\text{SiO}_2$

## DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Roman Zbíral

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jiří Švec, Ph.D.

BRNO 2023

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1825/2022 Akademický rok: 2022/23  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Student: **Bc. Roman Zbiral**  
Studijní program: Chemie a technologie materiálů  
Studijní obor: bez specializace  
Vedoucí práce: **Ing. Jiří Švec, Ph.D.**

### Název diplomové práce:

Optimalizace procesu vytvrzování a sušení bezcementového žárobetonu na bázi koloidního SiO<sub>2</sub>

### Zadání diplomové práce:

Studium literatury týkající se použití sol-gel metod pro přípravu keramiky. Na základě literárních rešerší a požadavků keramického průmyslu navržení vhodných procesů vytvrzování a sušení odlitých experimentálních žárobetonů. Zjištění vlivu podmínek sušení na výsledné vlastnosti žárobetonu po sušení i po výpalu. Charakterizace vlivu podmínek sušení na mikrostrukturu pojivové fáze i celých směsí žárobetonu. Navržení optimálního postupu při sušení litého žárobetonu.

### Termín odevzdání diplomové práce: 8.5.2023:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

-----  
Bc. Roman Zbiral  
student

-----  
Ing. Jiří Švec, Ph.D.  
vedoucí práce

-----  
doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2023

-----  
prof. Ing. Michal Veselý, CSc.  
děkan

**ABSTRAKT:**

Diplomová práce se zabývá především procesem sušení a jeho vlivem na žárovzdorné materiály založené na surovinách s nulovým obsahem cementu. Bude se jednat o žárovzdorné materiály připravené metodou sol-gel, tedy postupem, kdy ze vstupních surovin nejdříve vznikne sol, v našem případě již od výrobce připravený, a z něj následně gel. Tento sol je třeba odlít do formy, než dojde ke gelačním procesům a vzniku sítě. Tyto materiály mohou mít lepší mechanické vlastnosti a lepší možnosti výpalu než standartní žárovzdorné cementové materiály, a především kratší dobu tuhnutí. Tyto žárovzdorné materiály budou zkoumány především z hlediska sušení výsledného gelu ale také s vlivem následného výpalu a mechanických vlastností. Analyzovány budou vzorky samostatného pojiva (solu, hlinitanového cementu), modelové a reálné směsi pomocí termálních metod (DSC, TG, DTA a žárový mikroskop). Pro upřesňující výsledky bude využita rentgenové difrakce (XRD) pro zjištění složení vzorků.

**KLÍČOVÁ SLOVA:**

Žárovzdorné materiály, hlinitanový cement, sol-gel metoda, vliv sušení, výpal koloidních gelů, koloidní SiO<sub>2</sub>, XRD, termická analýza

**ABSTRACT:**

This thesis deals with drying and its effect on refractory materials based on materials with zero cement content. Heat-resistant materials prepared by the sol-gel method, i.e., a process where the input raw materials are first formed into a colloidal solution, in our case already prepared by the manufacturer, and then a gel is formed with gelation reagent. This sol must be poured into a mold before gelation processes start and gel mesh formation occur. These materials can have better mechanical properties and better firing possibilities than standard cement materials, and a shorter preparation time. These refractory materials will be examined from the point of view of drying result gel, but also with the effect of subsequent firing and mechanical properties. Samples of sol, aluminate cement, model and real mixture will be analyzed using thermal methods (DSC, TG, DTA and thermal microscope). XRD technique was used to determine content of crystalline phases.

**KEYWORDS:**

Refractories, aluminate cement, sol-gel, drying of gels, TG/DTA, DSC/TG, thermal analysis, XRD

## **BIBLIOGRAFICKÁ CITACE**

ZBÍRAL, Roman. *Optimalizace procesu vytvrzování a sušení bezcementového žárobetonu na bázi koloidního SiO<sub>2</sub>* [online]. Brno, 2023 [cit. 2023-05-07]. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/148048>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Jiří Švec.

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....  
Roman Zbíral 8.5.2023

## **PODĚKOVÁNÍ**

Chtěl bych poděkovat vedoucímu diplomové práce Ing. Jiřímu Švecovi PhD., za jeho ochotu, trpělivost, vstřícnost a čas, který mi poskytl při psaní této diplomové práce. Dále bych chtěl také poděkovat Ing. Jiřímu Másílkovi PhD., za pomoc při měření a konzultaci výsledků.

## **OBSAH:**

<b>1. ÚVOD</b>	<b>7</b>
<b>2. TEORETICKÁ ČÁST</b>	<b>8</b>
2.1. KERAMIKA	8
2.1.1. Žárovzdorná keramika	8
2.1.2. Netvarová žárovzdorná keramika	10
2.2. ŽÁROMONOLITY	11
2.2.1. Cementové žárobetony	12
2.3. KOLOIDNÍ $\text{SiO}_2$	16
2.3.1. Křemík	16
2.3.2. Oxid křemičitý	16
2.3.3. Chemické vlastnosti $\text{SiO}_2$	16
2.3.4. Vznik a stabilita koloidních částic v kapalině	17
2.3.5. Vznik křemičitého solu	18
2.3.6. Spojování částic solu za vzniku gelu	18
2.3.7. Vznik gelové struktury koloidního $\text{SiO}_2$	19
2.3.8. Vliv pH na stabilitu gelu	21
2.3.9. Vznik a stárnutí gelu	22
2.3.10. Vliv stárnutí gelu na výsledné vlastnosti	23
2.4. SUŠENÍ	23
2.4.1. Sušení vymrazováním	25
2.4.2. Vliv doby sušení na výsledné vlastnosti gelu	25
2.4.3. Vliv teploty sušení na vlastnosti gelu	25
2.5. SROVNÁNÍ SUŠENÍ HLINITANOVÉHO A KŘEMIČITÉHO POJIVA	26
2.6. VÝPAL	27
2.6.1. Vysokoteplotní reakce mezi $\text{Al}_2\text{O}_3$ a $\text{SiO}_2$	28
<b>3. CÍLE PRÁCE</b>	<b>29</b>
<b>4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b>	<b>30</b>
4.1. POUŽITÉ SUROVINY	32
4.2. REOLOGICKÉ CHOVÁNÍ SMĚSI	34
4.3. PRÁŠKOVÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE XRD	35
4.4. TERMICKÁ ANALÝZA	36
4.5. OBJEMOVÉ A HMOTNOSTNÍ ZMĚNY VZORKŮ MODELOVÉ SMĚSI	37
4.6. MECHANICKÉ TESTOVÁNÍ VZORKŮ	38
<b>5. VÝSLEDKY A DISKUSE</b>	<b>39</b>
5.1. POJIVOVÁ FÁZE	39
5.2. MODELOVÉ SMĚSI	41
5.3. REÁLNÁ SMĚS	51
5.4. MECHANICKÉ TESTOVÁNÍ VZORKŮ	60
<b>6. ZÁVĚR</b>	<b>64</b>
<b>7. ZDROJE</b>	<b>66</b>
<b>8. SEZNAM PŘÍLOH</b>	<b>70</b>
<b>9. PŘÍLOHY</b>	<b>71</b>

## 1. ÚVOD

Žárovzdorné materiály jsou známy velmi dlouho, a to především pro výrobu a zpracování rud, tavení skla, či výrobu dalších keramických materiálů. Používány jsou především materiály tvarové, které vynikají dobrými mechanickými vlastnostmi, avšak horší aplikovatelností a nutností oprav, kdy se mění celé kusy. Netvarové žárovzdorné materiály jako jsou třeba hlinitanové cementy mívají horší mechanické vlastnosti. V závislosti na použití mají chemickou odolnost, jsme schopni je nanášet jako výplň mezi tvarové materiály a také jako povrchovou vrstvu chránící zbytek vyzdívky.

Základními surovinami pro výrobu žárovzdorných materiálů jsou oxidy hliníku, křemíku, vápníku a dalších prvků, které jsou schopné odolávat teplotám vyšším než 1500 °C. Tyto materiály jsou schopné odolávat chemickým i mechanickým vlivům. Jejich vlastnosti jsou však ovlivněny čistotou vstupních surovin, kdy již malé množství cizího prvku může znatelně snižovat teplotu tání a způsobit eutektickou přeměnu za teplot, ve kterých by byl čistý materiál ještě stabilní [9].

Bezcementové materiály připravené z koloidního roztoku  $\text{SiO}_2$  mají vysokou možnost využití, vzhledem k jejich schopnosti vytvářet pevnou vazbu, a to v rámci nižších teplot a při následném výpalu pak již dochází k úplnému spojení s dostatečnou tepelnou odolností. Jejich použitelnost je však omezena složkami směsi a také plnivem vmíchaným do směsi. V rozmezí od 600 do 1500 °C v závislosti na množství koloidního  $\text{SiO}_2$  může docházet k fázovým přeměnám a změně vlastností [7].

Hlavními problémy těchto směsí je jejich prvotní pevnost, která bývá velmi nízká vzhledem ke kapalnému stavu a je třeba ji stabilizovat přídatnými, nejčastěji organickými látkami. Následuje tvarování produktu za vzniku gelové struktury a stabilní trojdimenzionální sítě. Vzniklý materiál má počáteční pevnosti, ale je třeba jej vysušit a následně vypálit, aby mohlo dojít ke zpevnění.



## 2. TEORETICKÁ ČÁST

Teoretická část práce se zabývá literární rešerší keramiky, žárovzdorné keramiky, žárovzdorných cementových i bezcementových materiálů a pojivového systému křemičitého solu. Dále se zabývá procesy gelatace, stárnutí gelu, sušení a následného výpalu. Poslední kapitola se zabývá možnostmi využití takto připravených žárovzdorných materiálů v keramickém průmyslu.

### 2.1. Keramika

Keramika je jedním ze základních materiálů využívaných již po tisíce let. Její složení je proměnné v závislosti na využití různých zemín, ať už se jedná spíše o jíly, písky či štěrky a v dnešní době obsahuje i patrné množství organických látek zlepšujících zpracovatelnost a počáteční mechanické vlastnosti. Základními materiály pro výrobu keramiky jsou především jíly, které se odlišují svým obsahem oxidů hliníku, křemíku, titanu a dalších složek. Další složkou sloužící jako zdroj křemíku jsou písky [2].

Složky při výrobě keramiky můžeme rozdělit na skupiny:

**Ostřiva**-části keramiky, zlepšující mechanické vlastnosti, které udržují pevný tvar, zpravidla mívají vyšší teplotu tání a zvyšují adhezi keramického těsta k formě

**Taviva**-látky spojující jednotlivá zrna keramiky před vypálením, snižují teplotu výpalu keramického těsta a mohou pomáhat slinovacím procesům při výpalu

**Barviva**-látky, které mění barvu původní keramické hlíny, nejčastěji se jedná o oxidy přechodných kovů (Fe, Co, Cu)

V průmyslové výrobě se používají ještě další pomocné látky, a to především z řad organické chemie, zlepšující tekutost směsí či jejich zpracovatelnost. Nedílnou součástí keramiky mohou být také výztuže v podobě vláken ať už kovových nebo také anorganických (sklo, basalt) [2].

#### 2.1.1. Žárovzdorná keramika

Keramika je rozdělena na vícero druhů, jedním z nich je žárovzdorná keramika, která je schopná odolávat teplotám nad 1500 °C. Tyto materiály se využívají především jako vyzdívka pecí, právě kvůli jejich vysokým teplotám tání. Žárovzdorné materiály (ŽVM) se tedy musí skládat ze sloučenin, které tají až při teplotě nad 1500 °C. Žárovzdorná keramika (ŽVK) bývá rozdělena nejen podle teploty použitelnosti ale také podle chemické odolnosti v závislosti na složení: zásaditá, neutrální a kyselá. Do zásadité keramiky lze zařadit magnezitovou keramiku s majoritním podílem MgO. Neutrální keramika je tvořena ze směsí Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a SiO<sub>2</sub> případně dalších příměsí a v závislosti na poměru složek má kyselější nebo zásaditější pH. Do kyselé ŽVK pak můžeme zařadit dinas s vysokým obsahem SiO<sub>2</sub> [2].

Podle teploty tání jsme schopni rozdělit materiály na nízkotavitelné od 1000 °C, středně tavitelné od 1500 °C a vysocetavitelné od 2000 °C. Tyto hodnoty jsou spíše orientační. Tabulka jednotlivých prvků, jejich sloučenin a teploty tání znázorňující maximální dosažitelnou teplotu při použití 100% čistých surovin je umístěna níže [2].

*Tabulka 2.1: Tabulka teplot tání nejpoužívanějších prvků pro žárovzdorné materiály[1]*

Prvek	Teplota tání (°C)			
	Oxid	Nitrid	Karbid	Borid
Hliník	2050	2200	2200	-
Křemík	1702	1900	2300	-
Beryllium	-	2200	2100	-
Hořčík	2800	1500	-	-
Vápník	2600	-	2160	-
Titan	1843	2950	3067	3230
Vanad	-	2177	2648	2673
Chrom	2275	-	1810	2400
Zirkon	2700	2980	3450	3246
Niob	1512	2400	3400	3273
Molybden	-	-	2600	2823
Wolfram	1700	-	2776	2365
Bor	-	-	2450	2973

Žárovzdorné materiály se dále mohou dělit na podskupiny:

**Vysocehlinitý**-s obsahem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  od 45 %

**Šamotový**-s obsahem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  od 30 do 45 %

**Šamotový s nízkým obsahem  $\text{Al}_2\text{O}_3$** -s obsahem 10 až 30 %

**Kyselý šamot**-s obsahem  $\text{SiO}_2$  mezi 85 a 93 %

**Dinas**-s obsahem  $\text{SiO}_2$  nad 93 %

Pro zásadité ŽVM je hlavní ukazatel vysoký obsah oxidu hořečnatého, případně ještě dalších pomocných oxidů jako jsou:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [4].

Dle údajů v tabulce je jasné, že kromě oxidové žárovzdorné keramiky, se využívá také neoxidová, vycházející z binárních sloučenin karbidů, nitridů a boridů. Tyto neoxidové materiály se vyznačují dobrou odolností v žáru, ale také nachází svoje uplatnění jako součást brusných kotoučů ( $\text{SiC}$ ) či jako maziva pro lepší zpracovatelnost [5].

### 2.1.2. Netvarová žárovzdorná keramika

Netvarová žárovzdorná keramika (NŽK) může mít funkci pojiva, kdy spojuje tvarové materiály a vyplňuje jejich mezery. Případně se dá použít jako vrchní krycí vrstva, která chrání tvarové materiály. Druhým způsobem využití pak může být lití do forem a následný výpal za vzniku daného tvarovaného materiálu. Jedná se o materiál, který se vypaluje až při spuštění samotného zařízení (pece).

Tuto keramiku lze rozdělit na hutnou, obyčejnou a lehkou. Takto připravované směsi mají mnoho způsobů nanášení. Jedním ze způsobů nanášení je torkretace, tedy proces nastříkávání betonové směsi na povrch s výztuží a následné hydratační procesy. Další možností je zatlačování, tedy nanášení jednotlivých plátů, které je následně třeba udusat tlakem [2].

NŽK však může být využívána i jako obyčejná keramická směs, tedy odlévána do forem či lisována a následně pak využita obdobným způsobem, jako je tomu u tvarové keramiky [2].

Do NŽK lze také zařadit žáromonolity, tedy betony, které jsou schopné odolávat vyšším teplotám. Portlandský cement v této kategorii nenachází takové uplatnění vzhledem k jeho hydratačním produktům, které se při teplotách nad 250 °C začínají rozpadat vlivem uvolňování vody umístěné ve struktuře [2].

Hlinitanové cementy naproti tomu jsou schopné odolávat teplotám až do 1500 °C, v závislosti na přidaném kamenivu a jsou tedy vhodnější možností. Jejich pevnost sice není tak vysoká jako u portlandského cementu, avšak při hydrataci za vyšších teplot (více než 30 °C) jsou schopné přejít rovnou do kubické krystalografické struktury. Při nižších teplotách vzniká nejdříve hexagonální struktura, která se však v čase pomalu mění na kubickou. Dochází tím ke změně objemu a vzniku vnitřního pnutí v materiálu [5].

## 2.2. Žáromonolity

Žáromonolity bývají materiály, vzniklé z pojivové směsi, které jsou nanášeny na stěny pece. Po nanášení dojde k zatuhnutí a při prvním spuštění pece, které bývá zpravidla na vyšší teplotu, než je provozní, jsou tyto materiály vypáleny. Do žáromonolitů je možné zařadit nejen cementové směsi (portlandský cement, hlinitanový cement) ale také malty, s obsahem vápníku či hořčíku, nebo pojivové systémy na bázi fosforečnanů, či koloidního  $\text{SiO}_2$  [15].

Nejčastěji využívanými materiály jsou hlinitanové cementy, které ačkoliv nemají tak vysoké pevnosti a obecně odolnost proti chemickým vlivům. Využívány jsou především jako spojovací materiál mezi tvarovou keramikou, či jako monolitická vrstva, zabraňující průchodu materiálu. Žáromonolitické materiály dle obsahu cementu můžeme dělit na:

**S normálním obsahem cementu (RCC)**-15 až 30 % cementu bez přídavku ztekutujících přísad s obsahem 8 až 20 % vody.

**Se středním obsahem cementu (MCC)**-8 až 15 % cementu s obsahem ztekucovadel.

**S nízkým obsahem cementu (LCC)**-3 až 8 % cementu a obsahem do 2,5 % CaO, bývá často používán.

**S velmi nízkým obsahem cementu (ULCC)**-méně než 3 % cementu s obsahem do 1 % CaO.

**Bez cementu**-ztekucený žárobeton s nejvýše 0,2 % CaO, místo cementu je použita chemická vazba: fosforečnany, vodní sklo nebo koloidní  $\text{SiO}_2$ . LCC a ULCC jsou zpracovatelné pouze vibrolitím, kdy by zvýšený obsah vody snižoval pevnost [1].

Bez cementové materiály na bázi fosforečnanů, tekutého skla či koloidního  $\text{SiO}_2$  jsou využívány pro aplikace, kdy by obsah vápníku a také jeho rozklad mohl vyvolávat nežádoucí chemické reakce, případně ztráty mechanických vlastností. Tyto materiály je možné využívat při vyšších teplotách než materiály s obsahem cementu, avšak nemají takovou odolnost v žáru oproti ŽVK. Rozdělení jednotlivých skupin materiálů podle teploty použitelnosti je znázorněno v tabulce níže[5][15].

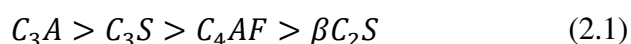
Tabulka 2.2: Tabulka rozdělení druhu vazeb v ŽVM [5]

Druh vazby	Rozsah teplot (°C)	Pojivo
Organická chemická	50-250	Celulóza, sulfitový louh, ...
Hydraulická	20-600	Cementy PC, AC
Anorganická chemická	20-1400	Fosforečná vazba, vodní sklo, Sorelův cement, ...
Keramická	1000 až do tavení	Plastické jíly

Do betonů s hydraulickou vazbou bývají většinou přidávány ztekucovací látky, které pomáhají zpracování a zároveň snižují obsah vody. Tyto látky, které jsou většinou organické, se rozkládají při teplotách nad 200 °C a mohou vytvářet póry v betonu, které mohou snižovat pevnost, zvyšovat celkovou pórovitost, a tedy i mírně měnit izolační vlastnosti ale také jsou schopné odvádět vodu z vnitřní struktury betonu[5], [15].

### 2.2.1. Cementové žárobetony

Do kategorie cementových žárobetonů řadíme hlinitanové a portlandské cementy, které jsou schopné snášet teploty nad 350 °C. Jejich vlastnosti se mohou lišit oproti standartním cementům vlivem přídavných látek zlepšujících odolnost vůči žáru. Hydratace portlandského cementu je rozdělena na 3 periody za vzniku hlavních hydratačních produktů, kdy dochází k tvorbě CSH gelu, následnému vzniku portlanditu a kalcium-hydro-silikátů. Rychlost hydratace slínkových materiálů je možné seřadit podle hlavních fází [3]:

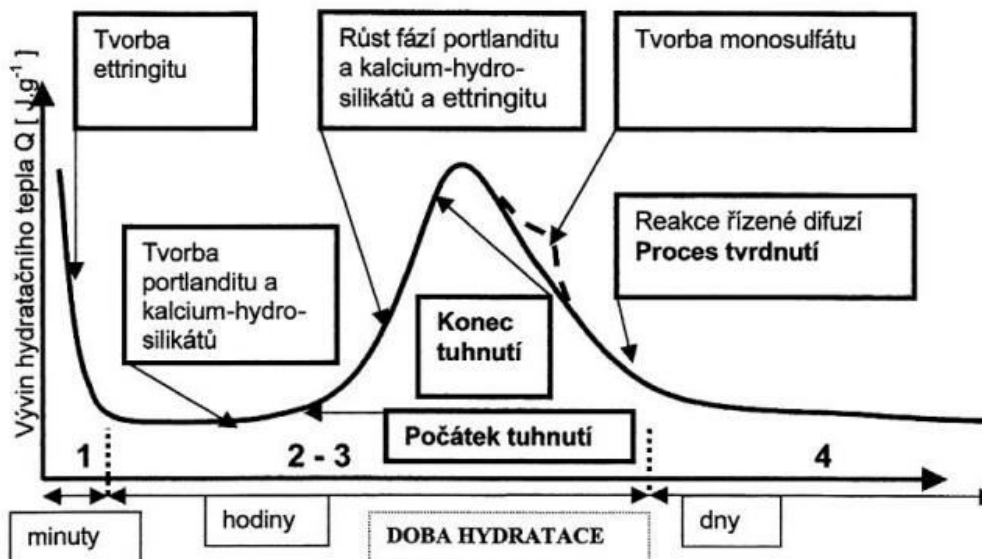


#### Jednotlivá stádia hydratace portlandského cementu:

**První perioda (indukční)** - dělí se na preindukční periodu, kdy dochází k velkému uvolňování hydratačního tepla a rozpouštění aluminátů a síranů. Druhé indukční období se vyznačuje již nižším vývinem tepla a nárůstem viskozity za vzniku CSH a CH krystalů. Stále vzniká ettringit [3].

**Druhá perioda (přechod do tuhého skupenství)** – rychlá reakce  $C_3S$  s vodou za vzniku dlouhovláknitého silikátu CSH a krystalů portlanditu. Prorůstání hydratačních produktů k sobě přibližuje zrna cementu [3].

**Třetí perioda (stupeň stabilní struktury)** – vznik dlouhovláknitého CSH a přechod ettringitu na monosulfát AFm, snižuje se vývin hydratačního tepla a další hydratační reakce jsou řízené difúzí. Můžeme rozdělit na období klesající rychlosti hydratace (28 dnů) a na období dozrávání. Dochází k rekrystalizaci mezi zrny cementu [3].



Obrázek 2.1: Vývin hydratačního tepla portlandského cementu v závislosti na čase [3]

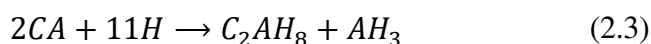
Vlivem následného zahřívání na vysoké teploty dochází v betonech s obsahem portlandského slínku k uvolňování vody z vnitřní struktury materiálu a rozpadu hydrátů. Vlivem dalšího zahřívání pak může docházet k vyvazování vody ze struktury, a tedy k porušování vzniklých vazeb a ke ztrátě pevnosti materiálu [15].

### Hydratace hlinitanového cementu

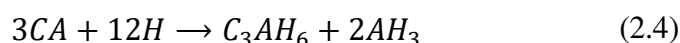
Hydratační reakce hlinitanového cementu jsou do velké míry závislé na okolní teplotě. Tato závislost pak mění výsledné mechanické vlastnosti, a především pevnost betonu. Při teplotách do 10 °C vzniká přes roztok krystalický  $CAH_{10}$  podle rovnice (2.2) [24]:



Při zvýšené teplotě je jeho tvorba potlačena na úkor vzniku  $C_2AH_8$  spolu s amorfním  $AH_3$  podle rovnice (2.3) [24]:



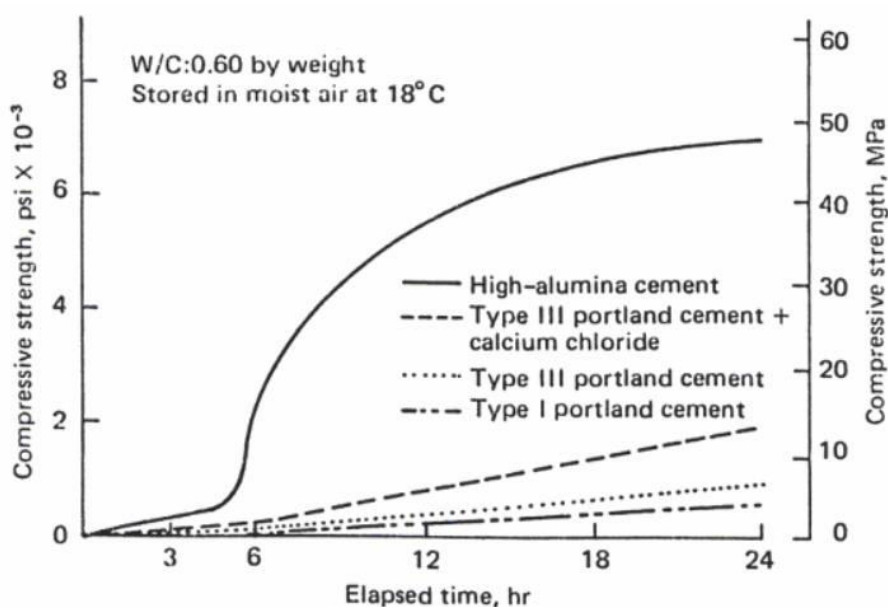
Tento proces probíhá přibližně do 27 °C. Vzniklé produkty jsou však metastabilní, a proto se časem přeměňují na jediný termodynamicky stabilní systém  $CaO-Al_2O_3-H_2O$ , kterým je  $C_3AH_6$ . Další možností vzniku  $C_3AH_6$  je hydratace s větším množstvím vody za teplot vyšších než 30 °C podle rovnice (2.4) [24]:



Vlivem konverze  $CAH_{10}$ , které je nositelem počátečních pevností, na stabilní  $C_3AH_6$ , dochází k nežádoucímu poklesu pevnosti, což vylučuje použití materiálu ke konstrukčním účelům [24].

Vlivem počátečního vývinu tepla může docházet ke zvýšení teploty betonu nad  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  a neřízené konverzi z hexagonálního  $CAH_{10}$  na kubický  $C_3AH_6$ . Tato konverze s sebou nese objemové smrštění a možnost vzniku trhlin. Proto je třeba aby ke konverzi docházelo řízeně, například při teplotě  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , kdy je proces téměř okamžitý [22].

Proces hydratace hlinitanového cementu je při vodním součiniteli do hodnoty jedna v rámci desítek hodin, jak dokládá graf na obrázku (Obrázek 2.2). Při využití většího množství vody však dochází ke značnému zpomalení procesu a vzniklé hydráty nedosahují ani po několika dnech svých pevností [24].



Obrázek 2.2: Graf závislosti pevnosti v tlaku hlinitanového cementu na době hydratace [24]

### Výpal hlinitanového cementu

Výpal betonu vzniklého z hlinitanového cementu je možné rozdělit do 5 zón, v nichž dochází k reakcím způsobeným odpařováním vody ze struktury.

**První zóna** v intervalu od  $25$  do  $175\text{ }^{\circ}\text{C}$  je hodnota Youngova modulu mírně klesající v závislosti na konverzi při hydrataci. Pokud dochází k hydrataci za teploty  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  bude modul stabilní až do  $175\text{ }^{\circ}\text{C}$  [23].

**Druhá zóna** v intervalu od  $175$  až do  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  je místem poklesu modulu pružnosti, kdy dochází k rozkladným reakcím  $C_2AH_8$  na  $C_3AH_6$  a  $AH_3$  [23].

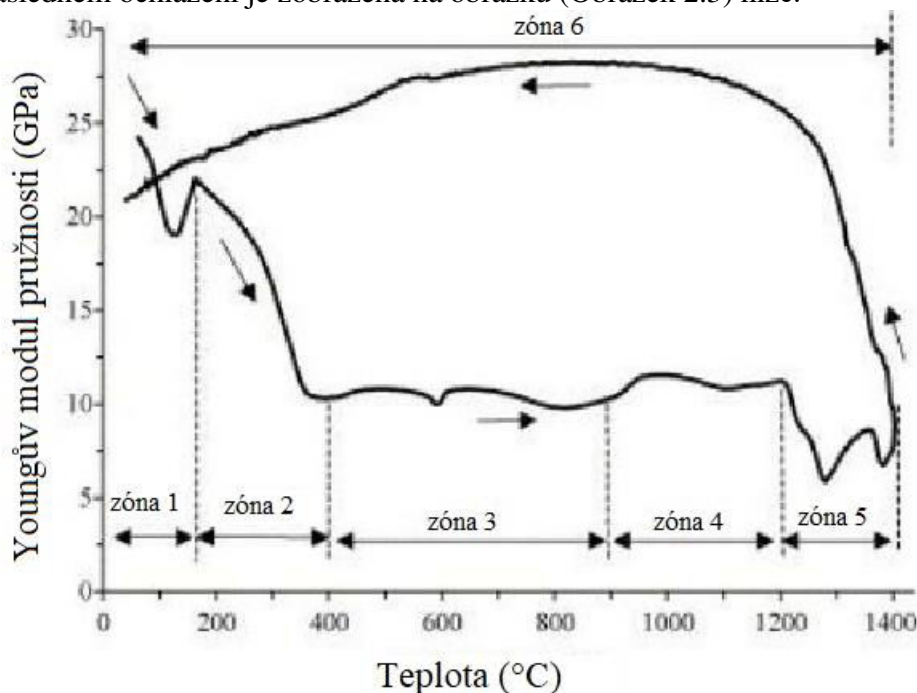
**Třetí zóna** v intervalu od 400 do 900 °C, nedochází ke změnám Youngova modulu kromě teploty 573 °C, kdy probíhá přeměna křemene v písku a kamenivu. Jedná se o fázi po dehydrataci, tedy je celkový modul značně nižší [23].

**Čtvrtá zóna** v intervalu od 900 do 1200 °C dochází ke zvyšování hodnoty Youngova modulu. Dochází ke krystalizaci CA při teplotě od 900 do 950 °C [23].

**Pátá zóna** v intervalu od 1200 do 1400 °C dochází již k tavení některých fází a vzniku kapalin. Dochází také ke vzniku krystalických fází jako je anortit, gehlenit a korund. Nad teplotu 1359 °C už opět dochází ke vzniku kapalných fází a poklesu modulu [23].

**Šestá zóna** tedy zóna chlazení se modul dostává do maxima kolem teploty 900 °C a dochází ke vzniku krystalických fází změnou z kapalných fází. Při snižování teploty docházelo také k pnutí v materiálu vlivem rozdílných tepelných roztažností [23].

Závislost Youngova modulu pružnosti hlinitanového cementu při výpalu a následném ochlazení je zobrazena na obrázku (Obrázek 2.3) níže.



Obrázek 2.3: Závislost Youngova modulu pružnosti na teplotě pro hlinitanový cement [23].



## 2.3. Koloidní SiO<sub>2</sub>

### 2.3.1. Křemík

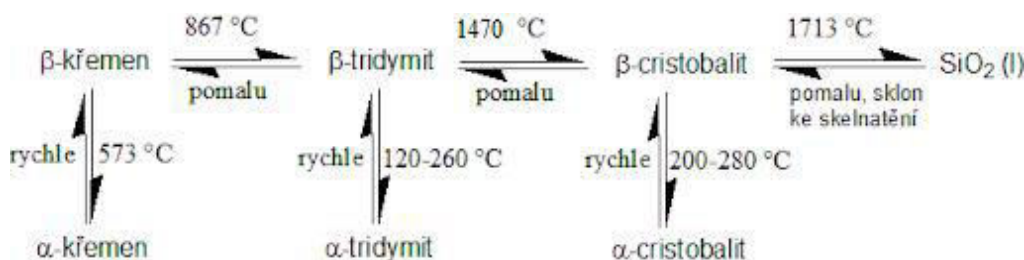
Křemík je druhým nejvíce zastoupeným prvkem v zemské kůře, hned po kyslíku, a proto je vhodným materiálem pro různé využití. Jeho schopnost vytvářet

4 vazby s dalšími prvky z něj činí prvek s potenciálem srovnatelným s uhlíkem. Na rozdíl od uhlíku však nemá dostatečnou afinitu k prvkům, ačkoliv je schopen vázat se do silanolových řetězců, není však možné z něj vytvářet nenasycené řetězce, jako je tomu právě u uhlíku. Jeho schopnost produkovat rozsáhlé komplexy minerálů a jejich různé modifikace je velká [8].

Využití křemíku lze v dnešní době najít ve všech vědních oborech, ať už při výrobě polovodičových obvodů, stavebním průmyslu či chemickém průmyslu, jeho využití spolu s jeho dostupností z něj dělá velmi používaný prvek.

### 2.3.2. Oxid křemičitý

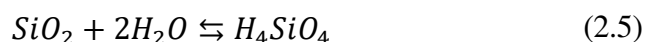
Oxid křemičitý je velmi zkoumaný materiál, a to nejen pro jeho velké množství krystalografických modifikací ale také pro jeho specifické vlastnosti, jako je vysoká tvrdost či optické vlastnosti. Oxid křemičitý má velké množství modifikačních přeměn, které jsou schopné mezi sebou přecházet v závislosti na teplotě. Tyto přeměny jsou shrnuty na obrázku (Obrázek 2.4) níže [8].



Obrázek 2.4: Modifikační přeměny oxidu křemičitého v závislosti na teplotě při atmosférickém tlaku [8]

### 2.3.3. Chemické vlastnosti SiO<sub>2</sub>

Oxid křemičitý není příliš rozpustný v destilované vodě, přičemž v amorfní formě má vyšší rozpustnost než v krystalické. Rozpustnost křemene je 7 mg/l při standardní teplotě a tlaku. Rozpustnost amorfního SiO<sub>2</sub> je cca 115 mg/l. Při 250 °C je rozpustnost křemene 415 mg/l, u amorfního SiO<sub>2</sub> je to 1253 mg/l. Proces rozpouštění SiO<sub>2</sub> ve vodě můžeme vyjádřit vratnou rovnicí (2.5) [10].

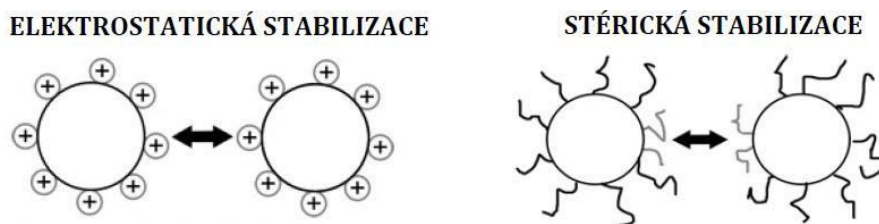


Touto reakcí vzniká při  $\text{pH} < 9$  kyselina tetrahydrogenkřemičitá, která bývá označována také jako orthokřemičitá. Při  $\text{pH} > 9$  je  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  disociována a při  $\text{pH} > 12$  už jsou v roztoku přítomny pouze ionty  $\text{SiO}_4^{4-}$ . Z těchto důvodů je třeba při vytváření koloidních roztoků  $\text{SiO}_2$  udržovat více zásadité  $\text{pH}$  aby mohlo docházet k vytváření volných OH skupin, které pomáhají při dalších reakcích [10].

### 2.3.4. Vznik a stabilita koloidních částic v kapalině

Podstatný vliv na koloidní částice má Brownův pohyb, který způsobuje vzájemné srážení a možnosti vzniku agregátů pomocí van der Waalsových přitažlivých sil (flokulace, koagulace). Flokulace je vratným procesem, je tedy možné agregáty opět převést na koloidní systém (proces peptizace). Koagulace je však již nevratná a vznikají zde již pevnější vazby, které je třeba peptizovat pomocí dostatečně velkého množství dodané energie [12][13].

Výsledný agregát v závislosti na rozdílu hustot již může sedimentovat pomocí gravitačních sil. Tomuto je možné zabránit přidáním prostorových či elektrostatických prostředků bránících povrch viz (Obrázek 2.5) jednotlivých částic, úpravou  $\text{pH}$ . Pokud máme směs, kde převládají odpudivé síly nad přitažlivými, vznikne stabilní systém [12][13].



Obrázek 2.5: Elektrostatická a sférická stabilizace roztoku [13]

Koloidní roztoky jsou takové, jejichž průměrná velikost částic je v rozmezí 1 nm až 1000 nm. Těmto rozměrům tedy odpovídá široké spektrum částic. Atomy mohou být uspořádány do krystalické nebo amorfni struktury, které mají heterogenní povahu. Jedna ze dvou fází bývá v podobě kapaliny, pevné látky nebo plynu, nejčastěji v podobě disperze pevných koloidních částic v kapalině [11].

Koloidní roztoky vzhledem k velikosti a počtu částic mají své specifické vlastnosti, jako je třeba velký měrný povrch, který může pro 1 g roztoku při velikosti částic 10 nm dosahovat až  $350 \text{ m}^2$ . Další vlastnosti, které jsou vázány na velikost povrchu jsou tedy v koloidních roztocích velmi znatelné a nabývají velkého významu [11].

Koloidní roztoky jsou charakteristické svojí schopností shlukovat se ale tato schopnost je podmíněna stabilitou, která pochází od termodynamických či kinetických činitelů. Ať už se jedná o elektrostatický náboj mezi rozpouštědlem a pevnou částicí či o prostorovou stabilitu, která je schopná zabránit vzniku aglomerátů [12][13].

### 2.3.5. Vznik křemičitého solu

Stabilní disperze koloidních roztoků, tedy nesedimentující roztoky, jsou nazývány jako sol. Pokud používáme vodu jako prostředí můžeme tento systém nazvat jako hydrosol. Pro roztoky, kde je znatelné uspořádání do trojdimenzionální sítě nazýváme tyto materiály jako gel (aerogel, hydrogel, xerogel) [11].

Počátkem výroby koloidního  $\text{SiO}_2$  lze nazvat rok 1861, kdy Thomas Graham vytvořil první zředěný sol  $\text{SiO}_2$  z reakce  $\text{HCl}$  a křemičitanu sodného (vodní sklo). První sol s obsahem 10 hm.%  $\text{SiO}_2$  byl na trh uveden již v roce 1933, který byl následován snahou odstranit z roztoku sodné ionty a zvýšit koncentraci  $\text{SiO}_2$  [14].

Samotná výroba solu  $\text{SiO}_2$  se skládá ze 3 základních kroků:

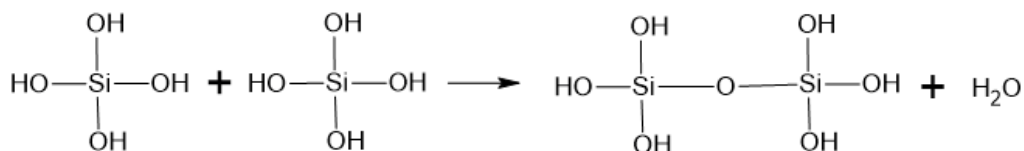
1. Konverze vodného roztoku alkalického křemičitanu na kyselinu křemičitou a výměna iontů alkálií za ionty  $\text{H}^+$ .
2. Vytvoření zředěného solu  $\text{SiO}_2$  nukleací kyseliny křemičité za růstu polymeračních částic  $\text{SiO}_2$ .
3. Zahuštění výsledného solu.

Bylo již navrženo mnoho způsobů výroby zahrnujících: dialýzu, peptizaci, neutralizaci, iontovou výměnu. Nejvíce se však využívají poslední 3 zmíněné metody [14].

Sol  $\text{SiO}_2$  se vyznačuje svými specifickými vlastnostmi, jako je třeba vznik aglomerátů vlivem vytváření trojrozměrné sítě. Aglomerace může probíhat více způsoby jako je: želatínace, koagulace, flokulací, koacervace. Pro takto vzniklý roztok se používá i název koloidní  $\text{SiO}_2$ , což vychází z podstaty velikosti částic  $\text{SiO}_2$  do 1000 nm aby mohlo docházet k následné polymerizaci do trojrozměrné sítě [11].

### 2.3.6. Spojování částic solu za vzniku gelu

Při vytváření koloidního roztoku  $\text{SiO}_2$  dochází k samovolné aglomeraci částic vlivem vzniku chemických vazeb mezi OH skupinami. Z pohledu polymerizačních procesů by se tento jev dal nazvat jako kondenzace, při které dochází k uvolňování vody, která již tedy není vázána ve struktuře a může být odpařena. Reakce je znázorněna na obrázku (Obrázek 2.6) níže [15].



Obrázek 2.6: Reakce kondenzace koloidních částic  $\text{SiO}_2$  [15]

Reakcí mezi jednotlivými atomy  $\text{SiO}_2$  ve vodním prostředí začínají vznikat monomerní jednotky, které se mohou dále vázat mezi sebou. Kondenzační

reakce jsou charakteristické pozvolným stoupáním množství polymerní sítě a následným skokem zobrazeným na obrázku (Obrázek 2.7) níže.



Obrázek 2.7: Graf závislosti molekulové hmotnosti na stupni konverze pro kondenzační reakce [16].

Následnými reakcemi mezi takto vzniklými monomerními jednotkami HOSi-O-SiOH může vznikat další vazba vlivem OH skupiny a teda může docházet k dalším síťovacím reakcím. Tyto reakce jsou však ovlivněny mnoha faktory jako je pH, přídavek solí, či teplota [17].

### 2.3.7. Vznik gelové struktury koloidního SiO<sub>2</sub>

Vznik gelové struktury z koloidního roztoku je značně ovlivněn okolním prostředím: teplota, pH, stabilizátory, soli. Vznik gelu souvisí se změnou reologických vlastností a dá se identifikovat pomocí času gelace ( $t_{gel}$ ), tedy času, kdy dochází k nárůstu viskozity  $\eta$ . Reologická měření vychází z viskoelastického chování gelu. Výsledkem měření je komplexní smykový modul  $G^*$  získaný při využití správné geometrie viskozimetru. Z použité frekvence a amplitudy kmitání jsme schopni získat viskózní část (ztrátový modul  $G''$ ) a elastickou část (storage modul  $G'$ ), které využíváme pro ztrátovou hodnotu tangens. Tento vztah je dán rovnicí (2.6) [7].

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (2.6)$$

Pro silikagely vzniklé z alkoxidů a vody je chování newtonovské tedy roste úměrně ke smykovému napětí a viskozita je tedy konstantní. Pro vzniklý gel se však viskozita mění v závislosti na množství zpolymerovaného solu. Při maximální  $\tan \delta$  je největší viskozita v poměru k napětí a můžeme tedy zjistit čas gelatace [7].

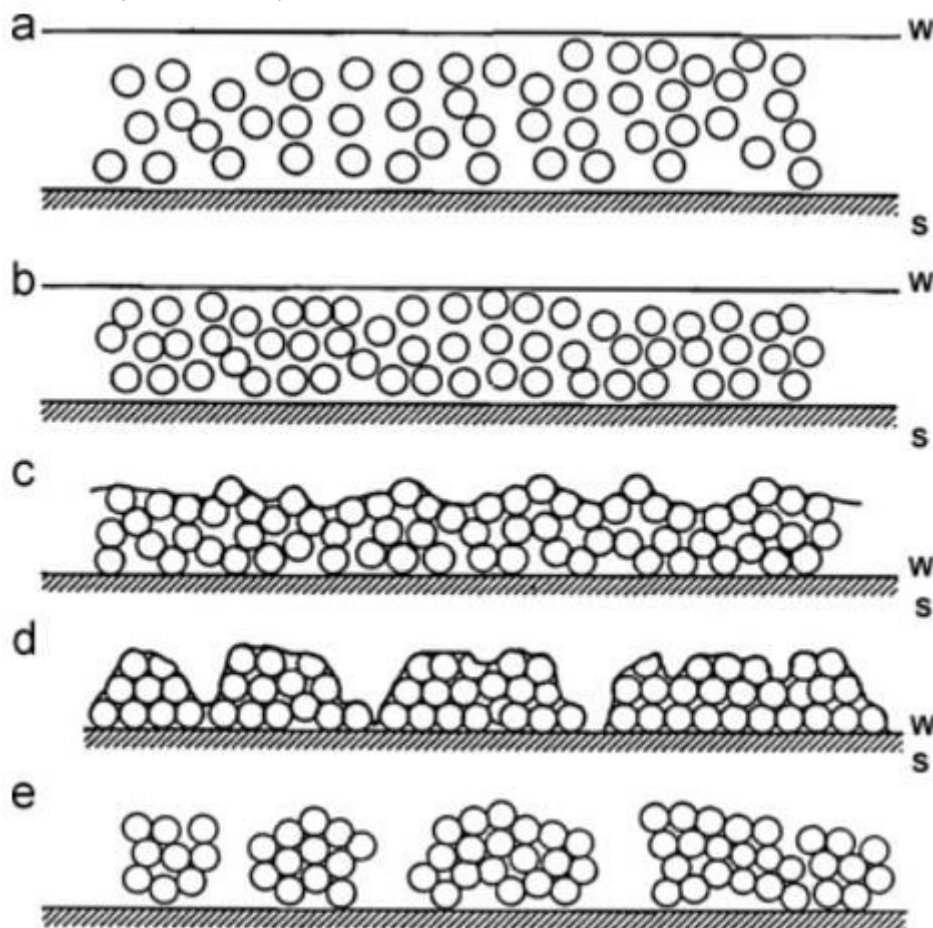
Jako gelatační činidla mohou být využívány různé látky jako jsou oxidy MgO či CaO, hydroxidy Mg(OH)<sub>2</sub> a Ca(OH)<sub>2</sub> a soli (MgCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub> a CaSO<sub>4</sub>). Všechny tyto látky zrychlují konsolidaci oxidu křemičitého, ale MgO se jeví jako

nejúčinnější. Při použití  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , které má vyšší zásaditost než  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  dochází tedy k rychlejší gelaci [7].

Gelaci je možné vyvolat i bez pomoci speciálních látek, a to sice sušením suspenze. Při odpařování vody totiž dochází ke koncentraci oxidu křemičitého, a tedy k přibližování jednotlivých částic. Tento proces sušení, kdy ještě nevznikl gel má více fází a to jsou:

- Tuhnutí na trojrozměrnou gelovou síť řetězců oxidu křemičitého a zachycení vody kapilárními silami
- Posílení vazeb mezi částicemi pomocí koalescence
- Smršťování trojrozměrné sítě při odpařování vody
- Vznik napětí vyvolaným smrštěním při odpařování vody z pórů
- Rozpad vzniklého silikagelu na fragmenty

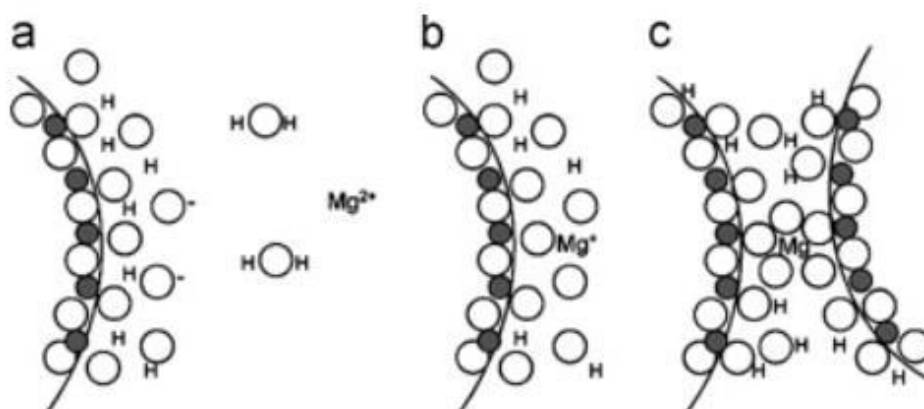
Takto vyvolaná gelace již přechází rovnou k sušení a pokud pokračuje tak je vzniklá síť rozpraskána na fragmenty. Proces gelace pomocí sušení je znázorněn na obrázku (Obrázek 2.8) níže [7], [28].



Obrázek 2.8: Proces gelace křemičitého solu pomocí vysoušení [28]

Teplota při vzniku gelové struktury snižuje objemové zmenšení při sušení, stejně tak jako snižuje dobu gelace. V závislosti na použitém rozpouštědle je však třeba využít takové teploty, aby nedošlo k varu, pro vodu tedy nejvýše 100 °C. Využívají se však teploty do 80 °C, kdy při vyšších teplotách už dochází k velmi rychlému odpařování a značnému zvětšování pórů ve struktuře[26].

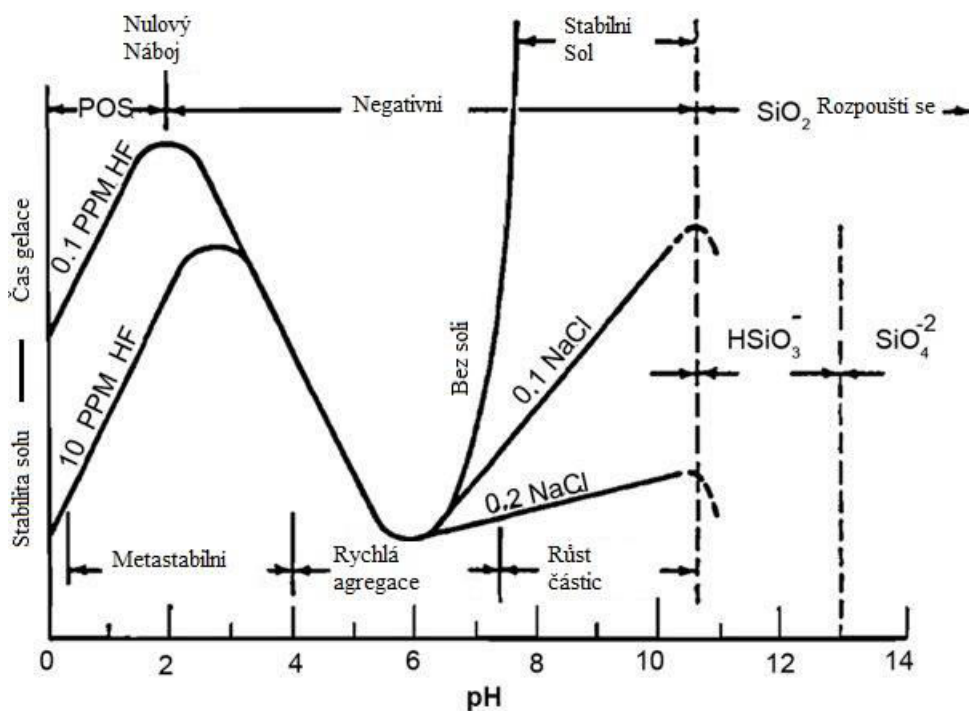
Získávání gelu lze urychlit přidávkem rozpustných solí. Soli fungují jako koagulační agenty, tedy látky v jejichž okolí dochází k rychlé koagulaci, jak je ukázáno na obrázku (Obrázek 2.9) [28].



Obrázek 2.9: Schéma koagulace koloidního SiO<sub>2</sub> s pomocí kationtu hořčíku:  
a) přidávek soli do roztoku SiO<sub>2</sub> b) reakce mezi kationtem a povrchem  
c) Mg<sup>2+</sup> chovající se jako můstek reakcí se dvěma částicemi [28].

### 2.3.8. Vliv pH na stabilitu gelu

Koloidní roztok SiO<sub>2</sub> a jeho schopnost vzájemného síťování je do značné míry ovlivněna hodnotou pH. Bazické pH tedy 7 a vyšší má za následek vznik SiOH vazeb, které mohou následně síťovat do gelové struktury. Tato hodnota je omezena do hodnoty 11, kdy dochází k rozkladu SiO<sub>2</sub> vazeb za vzniku aniontů hydrogenkřemičitanu a křemičitanu. Nižší pH tedy pod hodnotu 4 mají za následek zhoršení reaktivity OH skupin, a tedy zhoršení možnosti síťování, kdy dochází spíše k aglomeracím za vzniku neuspořádaného klubka solů. Závislost na hodnotách pH je možné ovlivnit také přidávkem solí, které usnadní rozptýlení částic a způsobí vytváření spíše trojdimenzionální sítě místo aglomerace, která by vznikala v rozmezí pH 6-10. Při pH vyšším než 10 může docházet k depolymerizaci, tedy k opětovnému rozpouštění vzniklých polymeračních produktů. Grafické znázornění vzniku jednotlivých iontů a závislost na pH je znázorněna níže na obrázku (Obrázek 2.10) [7].



Obrázek 2.10: Graf závislosti stability solu na pH a přítomnosti solí [7]

### 2.3.9. Vznik a stárnutí gelu

Gelace je proces, při kterém dochází ke změnám viskozity roztoku a ke vzniku pevné podoby látky. Bodem gelace bývá nazýván děj, kdy je vytvořen poslední článek v řetězci a vznikne síť vazeb. Takto vzniklá síť zabraňuje pohybu kapaliny v gelové struktuře a nedochází k endotermickým ani exotermickým dějům [7].

Při stárnutí gelu může docházet k fázovým přeměnám, kdy dojde k odlučování částic rozpouštědla za vzniku aglomerátů, případně k hydrolytickým reakcím, které mohou oslabovat stabilitu vazeb. Vlivem stárnutí může docházet k přeměně amorfních gelů na gely krystalické působením hydrotermálních podmínek [7].

### 2.3.10. Vliv stárnutí gelu na výsledné vlastnosti

Pro gelové struktury je třeba uvažovat s existencí pórů v gelových strukturách, které se nejvíce projevují po vysušení gelu, kdy se struktura jeví jako porézní. Proto je nutné zadefinovat jednotlivé rozdíly ve struktuře podle velikosti pórů podle IUPAC [20]:

- mikropóry se šířkou menší než 2 nm
- mezopóry se šířkou mezi 2 a 50 nm
- makropóry se šířkou větší než 50 nm

Vliv na velikost pórů a pevnost při stárnutí má také doba stárnutí, kdy při delší době stárnutí v rámci desítek dní, dochází u xerogelů ke dvojnásobnému zvětšení velikosti pórů. Zvýšení stupně konverze pro kondenzaci a silanolové síťovací reakce může zvýšit reakci mezi povrchy gelů a zapříčinit smrštění při gelaci. Zvýšením teploty při stárnutí mohou být procesy stárnutí zrychleny až do teploty bodu varu kapaliny v pórech [28].

Stárnutí gelu, je podobně jako vznik závislé na mnoha faktorech jako je pH, rozpouštědlo, teplota. Vliv pH a rozpouštědla je pro stárnutí křemičitého gelu podobný jako pro jeho vznik. Gely vytvořené při nižším pH a za většího množství vody mohou ve výsledku dosahovat větších pórů, než při využití vyššího pH a nadměrného množství vody. Vliv teploty je podstatný, protože pro gely dozrávající za vyšší teploty byl objem pórů vyšší než pro nízké teploty [7].

## 2.4. Sušení

Sušení, jakožto jedna z hlavních součástí výroby keramických produktů, má zásadní vliv na výsledný výrobek a je tedy třeba mu věnovat spoustu pozornosti. Materiál může vlivem rychlého sušení popraskat a ztratit tím svoji pevnost. Při pomalém sušení je brán ohled na efektivitu výroby, a proto je snaha o co nejrychlejší sušení se zachováním kvality materiálu [7].

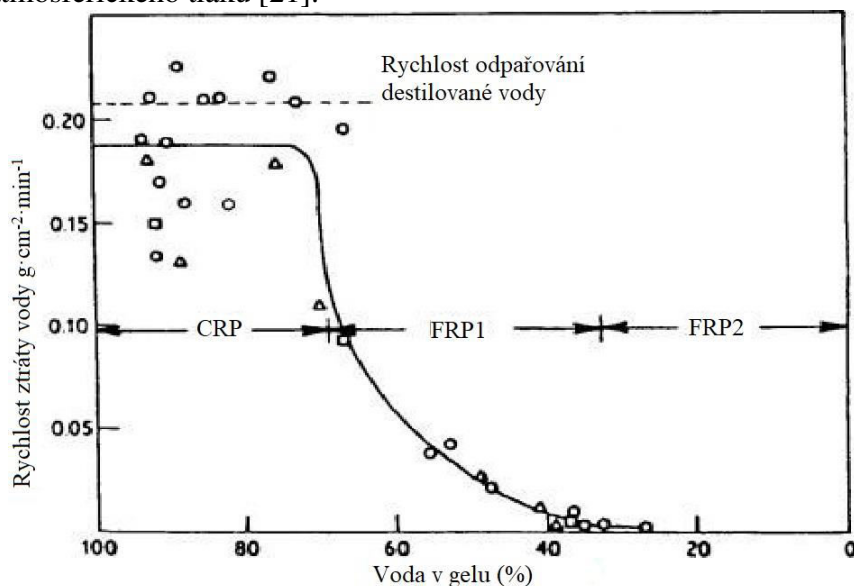
Proces sušení lze rozdělit na dvě hlavní části: perioda konstantní rychlosti (CRP), kdy je rychlost odpařování nezávislá na čase a probíhá jako by se jednalo

o otevřenou misku s vodou. Při této fázi dochází k odpařování kapaliny z gelu jako by se jednalo o samotnou kapalinu, protože je gel obklopen velkým množstvím vody [7].

Při odparu vody z pórů a ze středu tělesa už může docházet ke změnám struktury, protože se voda musí dostávat na povrch, odkud se dokáže nejefektivněji odstraňovat. S větší dobou sušení se gelová struktura stává tužší a dochází k vytváření nových vazeb při snižování porozity. Jakmile se velikost pórů vyrovná velikosti menisku znamená to konec CRP fáze a smrštění se již rovná objemu odpařené kapaliny [7].



Po CRP fázi nastává první perioda klesající rychlosti sušení (FRP1), kdy se snižuje rychlost vypařování. Kapalina je již usazena pouze v pórech a musí hledat cesty, jak se dostat k povrchu, aby mohlo dojít k odpaření. Pro nehomogenní gel může docházet k unášení látek směrem k povrchu a k tzv. výkvětům. Přesunu kapaliny z pórů na povrch značně pomáhá difúze a gradient kapilárního napětí. S větší vzdáleností od povrchu se snižuje kapilární tlakový gradient a klesá i tok kapaliny. Pro dostatečně velkou vzdálenost už je tlak téměř nulový a jediný způsob, jak může kapalina proudit je tedy difúze par. Tato část sušení se nazývá jako druhá perioda FRP. Grafické znázornění křivky vypařování vody je vyjádřeno na obrázku (Obrázek 2.11) níže, pro gel oxidu hlinitého, kdy CRP část křivky je shodná s odpařováním destilované vody [7]. Proces sušení lze ovlivnit přidávkem povrchově aktivních látek (PAL), které snižují mezifázovou energii, a tedy i kapilární napětí. Pro alkokoxydly bylo dokázáno, že přidáním PAL se snížilo praskání, avšak ne úplně eliminovalo. Mezi látky urychlující sušení můžeme zařadit například formamid, který může nahradit 50 % rozpouštědla použitého při výrobě silikagelu. Tento gel je navíc tvrdší a má větší a jednotnější velikost pórů. Přísada se však těžko odstraňuje a při sušení může docházet ke vzniku většího množství prasklin. Dalšími látkami, které mění pórovitost či zlepšují výsledné vlastnosti mohou být kyselina šťavelová či etylenglykol [7]. Pro odstranění trhlin při sušení je možné přidat do gelové sítě kaučukovité materiály, které by fungovaly jako přenašeče napětí a nedocházelo by tedy k praskání struktury při vysoušení. Další možností by mohlo být superkritické sušení, tedy proces, kdy nepřečází kapalina na plyn za normálního tlaku ale za zvýšeného. Při tomto procesu by docházelo k menším smrštěním než při sušení za atmosférického tlaku [21].



Obrázek 2.11: Graf ztráty vody z gelu oxidu hlinitého[7].

### **2.4.1. Sušení vymrazováním**

Technika využívaná především v potravinářském průmyslu s pomocí sublimace rozpouštědla. V prvním kroku zmrazení rozpouštědla však dochází k rozpínání rozpouštědla a v případě gelu by docházelo k popraskání struktury. Rostoucí krystaly způsobují velké napětí k rozrušení struktury gelu. V druhé fázi se pak snižuje tlak, aby mohlo docházet k sublimaci rozpouštědla. Gradient tlaku je však velmi malý, a proto se vymrazování nejeví jako účinná metoda pro výrobu monolitů [7].

### **2.4.2. Vliv doby sušení na výsledné vlastnosti gelu**

Vlivem sušení dochází k odstraňování rozpouštědla z materiálu. Pro vysoký obsah se jedná o konstantní rychlost odpařování a pro nižší obsahy je již rychlost sušení závislá na difúzi a kapilárním tlaku. Abychom mohli získat co nejkvalitnější strukturu, je třeba vytvořit dostatečně velké póry v gelu větší než 20 nm, v opačném případě je totiž vzniklý tlak příliš velký a dochází spíše k praskání materiálu. Pro neoptimálnější poměr mezi velikostí pórů a dobou sušení se tedy zdá rozmezí 5 dnů až měsíce v následné závislosti na teplotě, při které dochází k sušení [29].

### **2.4.3. Vliv teploty sušení na vlastnosti gelu**

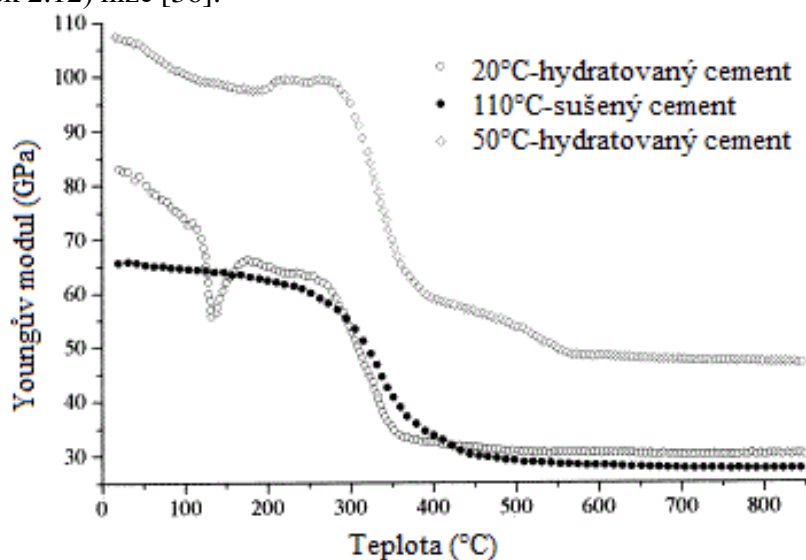
Pro neoptimálnější sušení se jeví teploty v rozmezí 30-90 °C, kdy nedochází k příliš rychlému odpařování vody, a tedy nemůže docházet k praskání pórů. Druhým způsobem, jak vyřešit problém praskání je superkritické sušení, tedy sušení nad superkritickou teplotou rozpouštědla, kdy je v autoklávu udržován tlak a teplota. Pro tento způsob je však gel potřeba vyprat v alkoholu, aby při vysoké teplotě a tlaku nedocházelo k opětovnému rozpouštění. Možnost sušení v autoklávu byla studována s použitím CO<sub>2</sub> při tlaku 120 atmosfér a 40 °C po dobu 5 h. Pro porovnání byl další vzorek sušen na vzduchu při 60 °C a následně byly oba vzorky kalcinovány za teploty 500 °C po dobu 3 h [29], [30].

Další závislostí, která má značný vliv je rychlost sušení. Tato rychlost může ovlivnit kvalitu výsledného gelu, avšak pokud bude docházet k pomalejšímu vysoušení budou výsledné vlastnosti lepší, nebude velká tendence k praskání gelu. V porovnání s obyčejnými žárovzdornými materiály, kde také dochází k vysoušení, můžeme využít stejné postupy, tedy pomalu zvedat teplotu až do 120 °C potom nechat vyhřát po danou dobu v závislosti na tloušťce materiálu, následně zvednout na teplotu 260 °C a zase nechat vyhřát po danou dobu v závislosti na tloušťce materiálu. Poslední ohřev už je v podstatě výpal, kdy se zvedá rychlostí 55 °C/h až na teplotu, při které se bude materiál využívat [31]. Nejčastěji využívaným způsobem sušení při zpracování gelů bývá ohřev v peci při teplotě 80 °C po dobu 24 h. Tento proces zajišťuje nejlepší výsledné vlastnosti při dostatečném odstranění vnitřní vody a zároveň znemožňuje příliš velké porušení povrchu gelu [29], [35].

## 2.5. Srovnání sušení hlinitanového a křemičitého pojiva

Hlinitanový cement má dobré mechanické vlastnosti a dobrou teplotní odolnost, při využití správného kameniva a při správné přípravě, problémem však stále zůstává rozklad hydratačních produktů při zvyšující se teplotě výpalu až do bodu, kdy začíná docházet ke slinování. Naproti tomu je stabilita křemičitého gelu při teplotě téměř neměnná až do teplot kolem 880 °C, kdy dochází k modifikacím  $\text{SiO}_2$  a přechází z křemene na tridymit, což je proces doprovázený značnou objemovou změnou (17 %). Při teplotách do 100 °C dochází pouze k odpařování fyzikálně vázané vody [36].

Hlavním problémem při využívání hlinitanového cementu jsou tedy rozklady jeho hydrátů, a to při teplotě kolem 370 °C. Při této teplotě se rozkládá  $\text{AH}_3$  a také  $\text{C}_3\text{AH}_6$  způsobující ztrátu pevnosti, jak je možné vidět na křivkách Youngova modulu v závislosti na teplotě pro hlinitanový cement na obrázku (Obrázek 2.12) níže [36].



Obrázek 2.12: Závislosti Youngova modulu v závislosti na teplotě výpalu pro teplotně upravené hlinitanové cementy[38].

## 2.6. Výpal

Výpalem nazýváme proces, kdy dochází ke zhuštění materiálu vlivem snižování mezifázových napětí. Hlavní roli zde hraje difúze a viskózní tok, dochází tedy ke zmenšování povrchového napětí. V gelech dochází ke slinování již při nízkých teplotách vlivem velkých mezifázových oblastí [7].

Amorfní materiály se vypalují viskózním tokem a krystalické látky spíše difúzí. Samotná teorie viskózního slinování je principiálně snadná, avšak správným výsledkům brání nerovnoměrná velikost slinovaných částic.

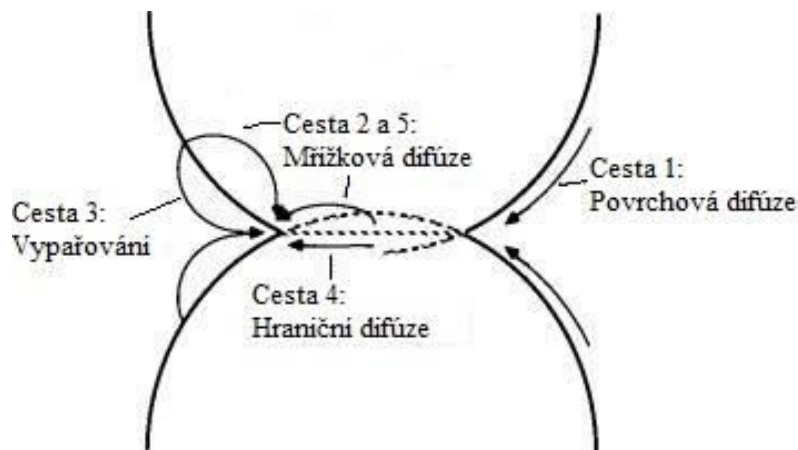
V případě křemičitého gelu může při výpalu docházet k uvolňování plynu. Plyn by pak způsobil rozšíření pórů namísto jejich smrštění, jak by tomu mělo být při slinování keramického materiálu. Vzorky, které obsahují velké množství hydroxyly (3000 ppm OH) se nejdříve smršťují, avšak vlivem množství uzavřeného plynu v pórech dochází k následné expanzi. Vzorky obsahující menší množství hydroxyly se vypékají na svou plnou hustotu [7].

V případě xerogelů, které obsahují produkty kondenzace a pyrolýzy může vznikat velký objem plynných vedlejších produktů. Tento vývoj plynu pak může způsobit popraskání vzorku při zahřátí do 400 °C. Tomuto lze předejít pomalými rychlostmi ohřevu případně vícekrokovým zahříváním [7].

Hnací silou viskózního slinování krystalických materiálů je jejich povrchová energie. Materiál má tendenci k vyplňování prostoru mezi jednotlivými částicemi za vzniku krčku a následného spojení více částic mezi sebou. Energie nově vzniklého povrchu je potom menší než energie dvou samotných částic. Hnací silou těchto přeměn je tedy difúze, která ovlivňuje průchod atomů jednoho materiálu do struktury druhého a naopak [7].

Existuje několik mechanismů, jak může být materiál transportován při výpalu všechny jsou znázorněny na obrázku (Obrázek 2.13). Nejjednodušší cesty jsou (1) podél povrchu částice a (3) přes plynou fázi. Povrchová difúze a odpařování přenáší materiál ke krčku, ale nezpůsobuje zhutňování materiálu. Dráhy (4) a (5) vedou materiál od hranice zrn k obvodu hrdla čili tyto mechanismy způsobují smršťování. Difúze přes mřížku je velmi pomalý proces ale může docházet k toku přes větší oblast, než je tomu u hranice zrn. Velikost částic tedy ovlivňuje, zdali bude probíhat spíše difúze na hranicích zrn či mřížková difúze (objemová). Vzhledem k závislosti aktivační energie na teplotě je mřížková difúze rychlejší při vyšších teplotách, kdežto difúze na hranicích zrn probíhá za nižších teplot [7].

Kinetika slinování je závislá na tom, který z transportních dějů je dominantnější. Tedy pór uvnitř zrna se nemůže zmenšit bez toho, aby došlo k přesunu atomů od hranice zrn [7].



Obrázek 2.13: Způsoby transportu materiálu při výpalu krystalických materiálů [7]

Je třeba kontrolovat parametry jako je velikost částic či teplota, aby docházelo k optimální rychlosti slinování. Menší částice budou mít kratší difúzní cesty z póru do bodu dotyku částic, a tedy větší rychlost slinování. Je tedy jasné, že dobře obalený prášek složený z malých částic bude mít jako řídicí mechanismus difúzi na hranici zrn. Slinování krystalických gelů probíhá obecně špatně a po vysušení jsou gely spíše amorfni, což může při výpalu vytvářet velké, špatně reagující krystaly [7].

### 2.6.1. Vysokoteplotní reakce mezi $\text{Al}_2\text{O}_3$ a $\text{SiO}_2$

Při výpalu aluminy a  $\text{SiO}_2$  dochází k reakcím za vzniku mullitu. Tyto reakce jsou ovlivněny homogenitou vstupního  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a také obsahem  $\text{SiO}_2$ . Pro homogenní amorfni prekurzor dochází k přeměnám na mullit již pod  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Pro dvoufázové prekurzory dochází k přeměnám při teplotách vyšších než  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  a tvorba mullitu probíhá na základě rozpouštění a precipitace. V první fázi dochází k rozpouštění aluminy v křemičité fázi a následně k nukleaci v křemičité fázi [40].

Vznik mullitu doprovází výrazné zvětšení objemu okolo 17 % mající za následek vznik prasklin a značné rozrušení materiálu. Změnu objemu doprovází také přeměny  $\text{SiO}_2$ , za vzniku tridymitu, ke kterým dochází již při nižších teplotách ( $880\text{ }^\circ\text{C}$ ) a vznik cristobalitu při teplotách nad  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ . [9].

### 3. CÍLE PRÁCE

Cílem diplomové práce je zpracování literární rešerše k tématu sol-gel materiálů a jejich praktická příprava v laboratoři. Na základě poznatků z literární rešerše budou vytvořeny vzorky samotného pojiva a zkoumán vliv vody na reologické chování. Bude zkoumán vliv gelačního činidla MgO a určeno optimální množství. Z těchto výsledků pak bude vytvořena modelová směs s obsahem aluminy.

Modelová směs bude zkoumána z hlediska optimálního času gelace a teploty sušení. Po sušení budou vzorky vypáleny při daném teplotním nárůstu a dále analyzovány. Z dat zjištěných termickou analýzou, mechanickým testováním a pozorováním povrchu vzorků bude určen další postup při vytváření reálné směsi. Pro porovnání bude vytvořena skupina vzorků s obsahem hlinitanového cementu, který se již pro žárovzdorné materiály využívá a bude zhodnoceno jejich další použití při vytváření reálné směsi.

Složení reálné směsi bude určeno s ohledem na dřívější projekty s PD Refractories CZ a.s. (projekt TAČR Trend 1 FW01010077 „Žárosol“). Reálná směs bude gelována po nejkratší možnou dobu zjištěnou z dob gelací modelových vzorků, kdy je již vzorek dostatečně pevný pro odformování. Trámce reálné směsi budou vysušeny při daných teplotách sušení, pro zjištění chování při sušení a následně vypáleny. Výsledné vzory budou analyzovány termicky, mechanicky a budou sledovány změny povrchu a objemového smrštění.

V závěru pak budou zhodnoceny výsledky, určen nejvhodnější proces výroby trámců s ohledem na sušení a stanoveny další možnosti studia směsí na bázi křemičitých solů v použití pro žárovzdorné materiály.

#### 4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část se zabývá studiem pojivových systémů na bázi křemičitého solu a na bázi hlinitanového cementu. Čisté pojivové systémy byly zkoumány především z hlediska reologického chování, tedy vzhledem k obsahu gelačního činidla (MgO) pro sol a obsahu vody pro cement. Sol je distribuován v koncentraci 30 % sušiny a 70 % vody, proto docházelo k jeho trhání a smrštění při sušení ve větších objemech. Využití plniva bylo velmi podstatné pro homogenizaci MgO, které při kontaktu se solem způsobovalo téměř okamžitou gelaci a při využití s čistým solem by nebyla možná dispergace do celého objemu. Pro gelaci mohlo být využito více činidel než jen MgO, avšak při využití roztoků alkalických solí jako je NaCl či NH<sub>4</sub>Cl. Tyto látky jsou však kvůli teplotám tání a také vzniku tavenin či eutektických směsí pro žárovzdomné použití nevhodné. Reologické chování hlinitanového cementu může být ovlivněno za pomoci plastifikátoru a změny vodního součinitele, který však ovlivňuje dobu hydratace a výsledné pevnosti. Vzorky čistých pojivových systémů byly po vysušení zkoumány pomocí XRD difraktometru, aby bylo možné zjistit obsah hydrátů v případě hlinitanového cementu a fázových změn, ke kterým by docházelo při gelaci solu SiO<sub>2</sub>.

Z výsledků studia samotných pojivových systémů byly připraveny modelové vzorky s obsahem jemně mletého korundu (aluminu) a pojivového materiálu (sol či cement). Vliv plastifikátoru a obsahu vody na cementovou směs s aluminou byl zkoumán pouze z hlediska lití zamíchané směsi. Výsledné vlastnosti modelové směsi jako je mechanická pevnost, objemové a hmotnostní změny byly předpokladem pro další práci s reálnou směsí. Složení modelové směsi pro sol i cement je popsáno v tabulce (*Tabulka 4.1*) níže. Obsah vody, který je důležitým faktorem pro zpracovatelnost namíchané směsi a vodní součinitel pro hlinitanový cement je spočítán v tabulce (*Tabulka 4.3*).

Hlavním cílem bylo prozkoumat dobu gelace v rámci 4, 8 a 24 h a následného sušení po dobu 24 h. Suchá část směsi byla připravena samostatně aby došlo k dobré homogenizaci mezi aluminou a MgO či aluminou a cementem. Sol/voda byl přidáván až při míchání keramické směsi. Vzniklá keramická směs byla odlita do ocelových forem pro přípravu testovacích trámčů o rozměrech 20×20×100 mm a tyto formy byly zabaleny do fólie, aby nedocházelo k vysychání povrchu při gelaci/zrání. Po odformování byly vzorky zváženy a změřeny, aby bylo možné určit rozměrové a hmotnostní změny při různých teplotách sušení. Vzorky byly vloženy do vyhřátých sušáren o teplotách 25, 80, 105, 150, 200 a 300 °C na dobu 24 h. Po dokončení sušení došlo k opětovnému změření a zvážení všech vzorků, k obarvení povrchu vzorků pomocí fixy, aby bylo možné jednodušší pozorování vzniklých pórů a prasklin. Část vzorků byla zkoumána z hlediska mechanických vlastností (pevnost v tahu za ohybu a tlaku) a z hlediska změn hmotnosti a objemu. Druhá část vzorků byla po sušení vypálena na teplotu 1500 °C při nárůstu teploty 5 °C/min a výdrží na teplotě 5 hodin.

Nárůst teploty výpalu a výdrž na teplotě byla zvolena na základě experimentů a simulací z projektů s PD Refractories CZ a.s. Vzorke modelové směsi byly testovány mechanicky a také analyzovány termickými metodami (žárový mikroskop, DSC/TG, DTA/TG) pro sledování fázových změn při výpalu. Byl zkoumán vliv teploty sušení na vznik prasklin a pórů na povrchu a vliv těchto defektů na výsledné pevnosti v tahu za ohybu a tlaku. Z výsledků modelové směsi byly zvoleny časy gelace a optimální teplota sušení pro reálnou směs.

Složení reálné směsi převzaté z projektu s PD Refractories CZ a.s. bylo upraveno, kdy byla zaměněna hrubá část ostřiva za nejjemnější, aby mohly být pozorovány změny objemu při sušení a výpalu a k lepšímu pozorování mechanických defektů v materiálu. Složení reálné směsi je popsáno v tabulce (*Tabulka 4.2*) níže. Pro reálnou směs bylo nutné využití plastifikátoru, aby mohla být směs dobře odlita z důvodu snížení obsahu potřebné vody.

Vzniklá keramická směs byla odlita do ocelových forem pro přípravu testovacích trámců o rozměrech 40×40×160 mm a tyto formy byly zabaleny do fólie, aby nedocházelo k vysychání povrchu při gelaci. Po odformování byly vzorky zváženy a změřeny, aby bylo možné určit rozměrové a hmotnostní změny při různých teplotách sušení. Vzorke byly vloženy do vyhřátých sušáren o teplotách 105, 150, 200, 300 a 400 °C na dobu 24 h. Jedna sada vzorků byla po gelaci vloženy rovnou do pece a vypálena na teplotu 1500 °C s teplotním nárůstem

5 °C/min a výdrží na teplotě 5 hodin. Druhá sada vzorků pálených přímo po gelaci byla vypálena při nárůstu teploty 10 °C/min do 1000 °C a pak 5 °C/min do 1500 °C, s výdrží na maximální teplotě 5 hodin.

Po vytažení vzorků ze sušárny/pece došlo k opětovnému změření a zvážení všech vzorků k obarvení vzorků fixou pro jednodušší zaznamenání prasklin a pórů vzniklých vlivem sušení/výpalu. Vzorke reálné směsi byly po sušení a výpalu testovány mechanicky a také pomocí termických analýz (žárový mikroskop, DSC-TG, DTA-TG).



#### 4.1. Použité suroviny

Pro přípravu vzorků byly použity chemikálie z již dřívějších projektů, aby bylo možné využít podobné poměry látek. Modelová směs byla složena pouze z pojiva (cement/sol), aluminy, vody a plastifikátoru. Reálná směs pak byla rozšířena o další jemně mleté složky aluminy a také ostřivo v podobě mullitu.

Pojivo

- Köstrosol A 1530 (30 % sušiny; velikost částic  $\approx 15$  nm; stabilizace  $\text{NH}_4^+$ )
- Hlinitanový cement SECAR 71

Materiál v suché směsi

- Mullit (MO45K 0-1 mm)
- Reaktivní alumina (NABALOX NO 625 a NABALOX NO 325)
- Hlinitokřemičitý materiál na bázi andalusitu Kerphalit KF (zrnitost 0-0,16)
- Mikrosilika (RW Q1)
- Tabulární alumina (325 mesh-44 mikronů)
- Gelační činidlo Styromag (MgO)
- Plastifikátor solu na bázi kyseliny citronové Castament (FS20)
- Plastifikátor cementu na bázi polykarboxylátů Chryso (Premia 590)

Pro modelovou směs byla použita forma na trámce 2×2×10 cm, pro reálnou směs byla použita forma na trámce 4×4×16 cm.

Tabulka 4.1: Tabulka složení modelové směsi solu a cementu

	Surovina	Hmotnost (g)	Hm. % celé směsi
<b>Modelová směs solu</b>	Nabalox NO 625	798,7	74,88
	Styromag MgO	1,3	0,13
	Köstrosol	266,7	25,00
	Surovina	Hmotnost (g)	Hm. % celé směsi
<b>Modelová směs cementu</b>	Nabalox NO 625	776	77,10
	Hlinitanový cement	24	2,38
	Plastifikátor	0,12	0,01
	Voda	206	20,51

Tabulka 4.2: Tabulka složení reálné směsi

Surovina	Množství (g)	Hm. % celé směsi
MO45K 0-1 mm	1488	53,26
Kerphalit KF	240	8,59
Tabulární Alumina	192	6,87
Nabalox NO 325	120	4,29
Nabalox NO 625	264	9,45
Mikrosilika MS 983	96	3,44
Castament FS 20	2,4	0,09
Styromag MgO	3,6	0,13
Köstrosol	144	5,15
Voda	250	8,95

Tabulka 4.3: Tabulka obsahu suché části a vody pro všechny směsi

<b>Modelová směs solu</b>	Suchá část (g)	Voda (g)	Voda Hm. %
	800	186,67	17,50
<b>Modelová směs cementu</b>	Suchá část (g)	Voda (g)	W/C
	800	206,40	8,60
<b>Reálná směs</b>	Suchá část (g)	Voda (g)	Voda Hm. %
	2406	350,80	12,72

## 4.2. Reologické chování směsi

V případě zpracování do forem je třeba aby měla směs dostatečnou tekutost, a tedy vyplnila formu v celém objemu bez vzniku nedotoků. Vlivem míchání může docházet k vnášení vzduchu do směsí, za vzniku pórů, ty však mohou být omezeny použitím vibrolití. Pro cementové materiály je možné využít organické plastifikátory na bázi polykarboxylátů, které snižují interakce mezi částicemi, a tedy zvyšují pohyblivost částic i s nižším přídatkem vody. Reologie směsi solu s aluminou je závislá na přídatku gelačního činidla, v tomto případě MgO, kdy je rychlost gelace závislá na množství činidla. Tento jev byl již zkoumán v předešlých pracích a projektu. Množství MgO bylo zvoleno z předchozích prací a projektu na 0,5 hm.% gelu. Pro optimální reologické vlastnosti bylo třeba určit správný poměr suché (alumina a MgO/cement) a mokré (sol/voda) části směsi. Tento poměr pro gel, tedy poměr mezi aluminou a solem byl převzat z předchozí práce [39], která se zabývala gely o stejném složení. Poměr byl zvolen  $m\text{SiO}_2:m\text{Al}_2\text{O}_3$  1:10, kdy použitý sol obsahuje pouze 30 %  $\text{SiO}_2$ . Pro cement byl vyzkoušen nejvhodnější poměr vodního součinitele w/c, aby byl obsah vody co nejmenší a aby mohly být vzorky zpracovány vibrolitím. K těmto účelům bylo použito také plastifikátoru pro hlinitanový cement, a to na bázi polykarboxylátů. Pro reálnou směs křemičitého solu bylo použito plastifikátoru na bázi kyseliny citronové, která neinteraguje se solem, a tedy nebrání gelaci, ale zároveň zlepšuje reologické vlastnosti celé směsi. Pro reálnou směs docházelo k tixotropnímu chování, kdy při aplikaci napětí se směs chovala méně viskózně. Pro testování reologického chování reálné směsi byla využita rozlivová zkouška pomocí rozlivového kuželu dle normy ASTM C230 [47]. Výsledkem rozlivové zkoušky byl vzniklý koláč o průměru 190 mm značící dostatečnou tekutost požadovanou v rámci projektu s PD Refractories CZ a.s.

### 4.3. Prášková rentgenová difrakce XRD

XRD zařízení funguje na principu odrazu na krystalu, který má danou vzdálenost mřížky. Pro více amorfni materiály, jako je právě keramika je možné tyto obrazce sledovat, avšak nejsou tak jasné, vlivem amorfni fází.

Krystal je složen ze souboru rovnoběžných, v různých směrech proložených mřížkových krystalových rovin. Zkoumáním těchto rovin jsme schopni určit krystalické fáze ve vzorku, porovnáním s knihovny difraktogramů. Při XRD se používá charakteristického RTG záření, které obsahuje několik spektrálních linií s přesně měřitelnými vlnovými délkami, které jsou ovlivněny materiálem anody. Pokud na krystal dopadá monochromatický svazek RTG paprsků, dochází k rozptylu na atomech do všech směrů. Jelikož jsou atomy v krystalu pravidelně uspořádány, vybuzené sekundárním zářením se interferencí v některých směrech zesiluje a produkuje difraktované záření. Zesílení difraktovaných paprsků interferencí nastane pouze takovými sekundárními paprsky, které jsou rovnoběžné a jejich dráhové rozdíly jsou celými násobky vlnové délky  $\lambda$  [44].

První podmínka vyžaduje, aby společný úhel rozptylu obou paprsků byl roven úhlu dopadu  $\theta$  původního svazku. Druhá podmínka vyžaduje, aby byla splněna tzv. Braggova rovnice (4.1):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (4.1)$$

Kde  $n$  je celý násobek vlnové délky,  $\lambda$  je vlnová délka použitého záření,  $d$  je mezirovinová vzdálenost a  $\theta$  je úhel pod kterým dopadá záření na vzorek

Pokud dochází k natáčení vzorku vzhledem ke zdroji RTG záření a víme-li přesnou vlnovou délku, jsme schopni zjistit mezirovinovou vzdálenost krystalů ve vzorku. Výsledkem ze stroje je potom závislost intenzity odraženého záření na různém úhlu  $\theta$  [41].

Pro samotný sol není možné na XRD pozorovat rozdíly mezi gelovými stádii vzorku, protože nedochází ke vzniku krystalové struktury, jedná se stále o amorfni  $\text{SiO}_2$  uspořádané do gelové sítě. Po výpalu však bude možné pozorovat vzniklé fáze. Pro hlinitanový cement by mohli být rozlišitelné vzniklé hydráty, avšak ne po pouhých 24 h. Vznik hydrátů byl z velké části ovlivněn vysokým číslem vodního součinitele a k hydrataci docházelo pouze pomalu. S použitím předepsaného množství vody by mohlo docházet k optimální hydrataci cementu, a tedy k lepším výsledkům.

## **4.4. Termická analýza**

### **Žárový mikroskop**

Žárová mikroskopie je zkušební metoda založená na pozorování rozměrových a tvarových změn zkušebních těles při zahřívání. Touto metodou může být určena teplota tání či slinování vzorku. Použitý žárový mikroskop LEITZ, řadíme do skupiny přístrojů s vodorovnou osou. Přístroj se skládá ze tří hlavních částí, a to světelného zdroje, elektrické pícky a pozorovacího a fotografického mikroskopu, které jsou upevněny k optické lavici pomocí stativu. Výstupními daty z žárového mikroskopu je především plocha siluety válečku, tedy plocha, na kterou je zaměřena kamera. Spolu s plochou lze určit kontaktní úhly s podložkou, rohové úhly, kolem kterých proudí teplý vzduch a tvarový faktor, tedy změna tvaru testovacího válečku. Měření není kvantifikovatelné, protože je možné pouze sledovat teplotu, kdy dojde ke změně tvaru válečku.

Ze směsi gelované 4 hodiny byl vytvořen testovací váleček, který byl následně umístěn do přístroje a měřen v teplotním intervalu od laboratorní teploty až do 1500 °C s teplotním nárůstem 5 °C/min. Snímky byly zaznamenávány od teploty 100 °C.

### **Termogravimetrie a diferenční termická analýza TG/DTA**

Diferenční termická analýza (DTA) je analytická metoda, kde je vzorek a inertní referenční materiál zahříván současně, každý z nich má vlastní snímání teploty k měření endotermických nebo exotermických dějů, které se vyskytují během ohřevu a jsou zaneseny do termogramu, který poskytuje údaje o chemických a fyzikálních přeměnách, kterými jsou skelné přechody, tání, sublimace a krystalizace, rozklady a oxidaci. K měření bylo použito zařízení Q650 (TA Instruments), které umožňuje kontinuální měření hmotnostních změn (termogravimetrickou analýzu) a diferenční tepelný tok (diferenční termální analýzu) od laboratorní teploty do 1450 °C.

Směs gelovaná 4 hodiny byla umístěna do přístroje a měřena v teplotním intervalu od laboratorní teploty do 1450 °C s teplotním nárůstem 5 °C/min v atmosféře vzduchu.

### **Diferenční skenovací kalorimetrie DSC/TG**

DSC/TG je metoda stanovování toku tepla ve vzorku vzhledem při porovnání s inertním vzorkem. Tato metoda je schopná odhalit tepelné změny ve vzorku jako jsou skelné přechody, tání, sublimace a krystalizace, rozklady a oxidaci. K měření bylo použito zařízení Setaram Setsys EVO2400 s měřením ve vzduchové atmosféře s teplotním nárůstem 5 °C/min až do teploty 1450 °C. Směs gelovaná 4 hodiny byla umístěna do přístroje a měřena v intervalu teplot od laboratorní teploty do 1450 °C s teplotním nárůstem 5 °C/min v atmosféře vzduchu.

#### **4.5. Objemové a hmotnostní změny vzorků modelové směsi**

Pozorování změn objemu, hmotnosti a povrchu vzniklého materiálu, je důležité pro zjištění kvality vysoušení a také výpalu. Příliš popraskaný povrch může mít za následek zhoršení mechanických vlastností materiálu. S tím také souvisí objemové a hmotnostní ztráty zaznamenávající možnosti vzniku trhlin unikající vodní párou. Dobře vysušený a vypálený gelový materiál s nízkou pórovitostí je schopen snášet vyšší mechanické zatížení ale jeho izolační vlastnosti jsou zhoršeny nižším obsahem pórů. Povrch vzorků před a po výpalu jeví značné rozdíly, a to především vlivem fázových přeměn a s tím spojených objemových změn jako je vznik mullitu (17% objemová změna) a cristobalitu (15% objemová změna). Při výpalu dochází ke změně objemu ale také ke změně objemové hmotnosti materiálu měnící izolační vlastnosti a měnící pevnost materiálu [2].

## 4.6. Mechanické testování vzorků

### Pevnost v tahu za ohybu

Měření pevnosti v tahu za ohybu bylo prováděno na přístroji Instron 5985 pro modelové směsi byla využita měřicí hlava s maximálním zatížením 10 kN. Pro vzorky reálné směsi byl využit Přístroj Betonsystem BS10 s měřicí hlavou 10 kN. Z naměřených hodnot působící síly a rozměrů trámců byly vypočítány pevnosti v tahu za ohybu  $f_{cf}$  v MPa pomocí vzorce (4.2).

$$f_{cf} = \frac{F \cdot L}{b \cdot v^2} \quad (4.2)$$

Kde  $F$  je působící síla v N,  $L$  je vzdálenost podpěr v mm,  $b$  je šířka trámce v mm a  $v$  je výška trámce v mm

Výsledná maximální pevnost v ohybu určuje kolik je trámec schopný snést, než dojde k jeho rozlomení. Pro modelové směsi malých trámců byla použita rychlost zatěžování 1 mm/min, vzhledem k prvotnímu měření sušených vzorků s očekávanou nízkou pevností. Reálná směs s normovanou velikostí trámce byla měřena při rychlosti zatěžování 50 N/s dle normy ČSN EN 196-1 pro cementové směsi. [45].

### Pevnost v tlaku

Pevnost v tlaku je používána pro maximální možné napětí, které může trámec snést než dochází k jeho rozpadnutí. Pevnost v tlaku byla měřena na zařízení Betonsystem BS 300 s měřicí hlavou maximálním zatížením 300 kN. Rychlost zatěžování trámců modelové i reálné směsi byla nastavena dle normy ČSN EN 196-1 pro cementové směsi na 2,4 kN/s [45].

Maximální deformaci v tlaku  $f_c$  v MPa lze spočítat dle vzorce (4.3)

$$f_c = \frac{F}{S} \quad (4.3)$$

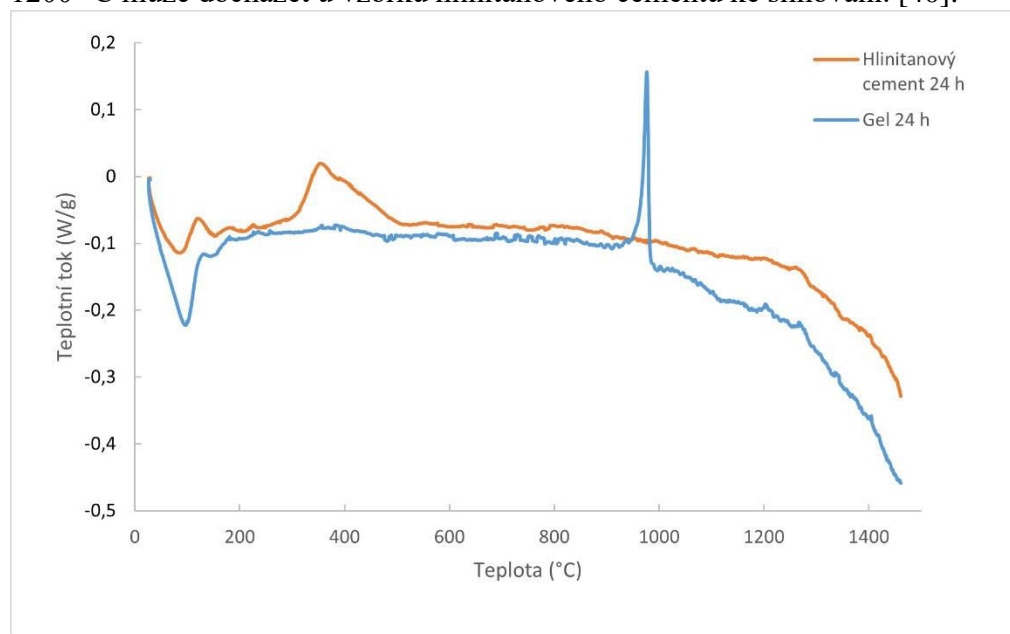
Kde  $F$  je působící síla v N a  $S$  je plocha zatěžované části trámce v  $\text{mm}^2$

Hodnota maximální deformace v tlaku může sloužit k porovnání jednotlivých vzorků a zároveň jako ukazatel množství nehomogenit, tedy pórů a prasklin, které snižují pevnost materiálu. Rychlost vzniku těchto nehomogenit je značně ovlivněna množstvím vody ve vzorku, složením směsi, teplotou sušení a rychlostí výpalu. Všechny tyto aspekty pak dále ovlivňují nejen pevnosti ale také izolační vlastnosti materiálu.

## 5. VÝSLEDKY A DISKUSE

### 5.1. Pojivová fáze

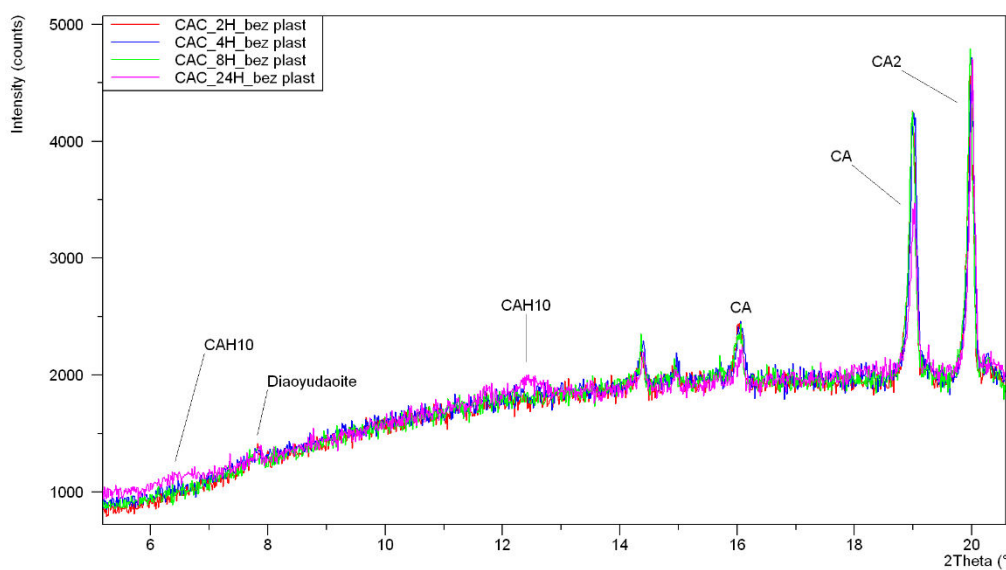
Směs solu a gelačního činidla byla připravena v laboratoři a byla testována optimální doba gelace, po které byly vzorky vysušeny v sušárně při 105 °C a rozdrceny pro možnost termické analýzy. Obdobným způsobem byla připravena směs hlinitanového cementu s vodou, která byla rozmíchána, ponechána zrát 2, 4, 8 a 24 h, následně rozdrcena a zanalyzována pomocí XRD a DSC/TG přístroje. Analýza pomocí DSC pro vzorky čistého gelu a čistého hlinitanového cementu na obrázku (Obrázek 5.1) ukazuje jasný exotermní vrchol při 980 °C pro křivku gelu, který může naznačovat fázové přeměny  $\text{SiO}_2$  na tridymit. Mírný pokles při 1150 °C, značící skelný přechod amorfního  $\text{SiO}_2$ , pozorovatelný i pro křivku teplotního toku čisté mikrosiliky v příloze (Příloha 2) [46]. Pro hlinitanový cement je možné vidět exotermní přeměnu při 370 °C značící přechod hydrátů  $\text{C}_2\text{AH}_8$  na  $\text{AH}_3$  a  $\text{C}_3\text{AH}_6$ , kterou dokládá i termogravimetrická křivka v příloze (Příloha 9). Při zvyšující se teplotě nad 1200 °C může docházet u vzorku hlinitanového cementu ke slinování. [40].



Obrázek 5.1: Porovnání DSC analýzy pro hlinitanový cement po 24 h zrání a gel po 24 h gelace

Z difraktogramu na obrázku (Obrázek 5.2) je zřejmý obsah nezhydratovaných fází hlinitanového cementu pro časy 2, 4 a 8 h potvrzující pomalou hydrataci cementu při vysokém obsahu vody. Pro čas 24 h je zřejmý malý obsah fáze  $\text{CAH}_{10}$ , který je prvotním znakem hydratace hlinitanového cementu. Doba hydratace hlinitanového cementu při porovnání s dobou gelace solu  $\text{SiO}_2$  je vlivem vysokého obsahu vody značně větší.





Obrázek 5.2: XRD difraktogram pro pojivovou fázi hlinitanového cementu při časech zrání 2, 4, 8 a 24 h

Využití samotného pojiva je vzhledem k velkému smrštění a trhání při teplotách nad 100 °C malé. Dochází k výraznému smrštění vzhledem k obsahu vody, proto nebyly dále vytvářeny trávce pro samotné gely  $\text{SiO}_2$ .

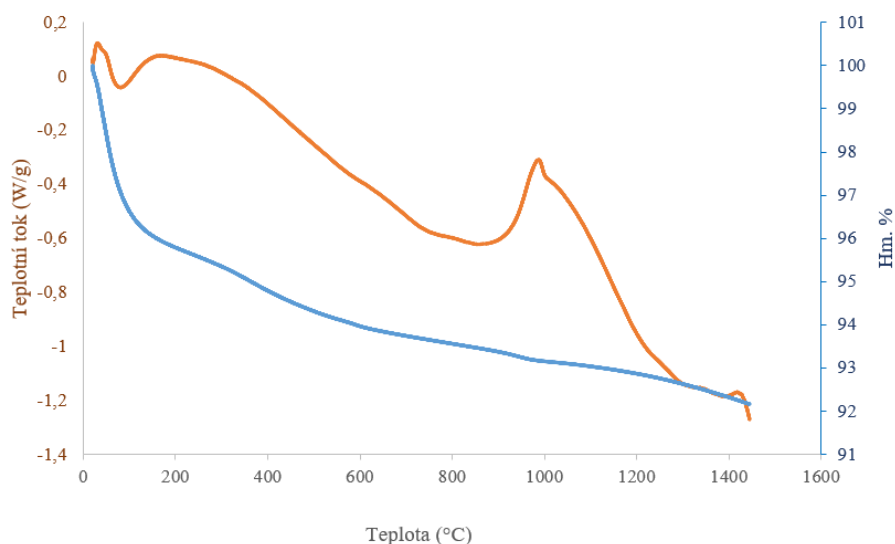
Čistý hlinitanový cement neměl po 24 h dostatečné manipulační pevnosti, které by měl při optimálním vodním součinitelu, jak naznačuje (Obrázek 2.2). Vzhledem k vysokému obsahu vody nestihlo dojít k dostatečné hydrataci, což objasňuje difraktogram (Obrázek 5.2), a proto byly testovací trávce vytvářeny pouze s přítomností reaktivní aluminu v modelových směsích.

## 5.2. Modelové směsi

### Modelová směs křemičitého solu

Vlastnosti modelové směsi křemičitého solu se již značně odlišují od samotného gelu. Lepší homogenizací a rozložením gelačního činidla v reaktivní alumině dochází při smíchání k rovnoměrné gelaci a zlepšení pevnosti při práci se vzorky. Nedochozí tak k velkému objemovému smrštění při sušení, jako je tomu u čisté pojivové fáze.

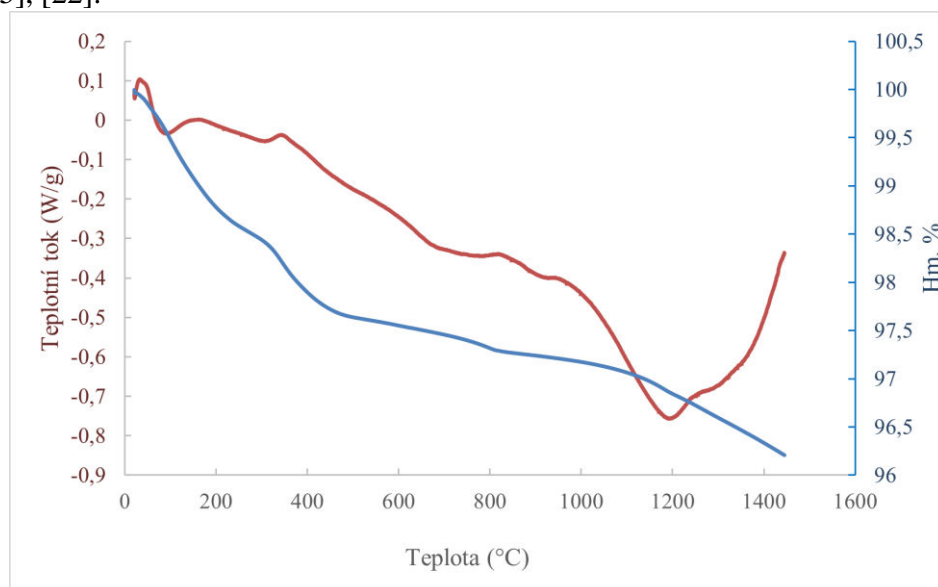
Modelová směs byla složena pouze z pojivového materiálu (sol/cement) a reaktivní aluminu Nabalox NO 625, s přidavkem gelačního činidla pro gel a plastifikátoru pro cement. V porovnání křivky teplotního toku čisté pojivové fáze na bázi  $\text{SiO}_2$  (Obrázek 5.1) a křivky teplotního toku modelové směsi (Obrázek 5.3) můžeme pozorovat endotermní proces odpařování fyzikálně vázané vody. Vlivem obsahu reaktivní aluminu, která nevykazuje žádné teplotní přeměny, jak je možné sledovat v příloze (Příloha 5) dochází k vyhlazení výrazného exotermního maxima při teplotě  $980\text{ }^\circ\text{C}$ , kde nejspíše dochází k přeměně  $\text{SiO}_2$  na tridymit, obdobně jako tomu je v čistém křemičitém pojivu. Zároveň je znatelný větší pokles teplotního toku naznačující přeměny  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na mullit při teplotách nad  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Při teplotách nad  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  už může docházet k přeměně  $\text{SiO}_2$  za vzniku cristobalitu. Při výpalu vlivem nerovnoměrného ohřevu objemu vzorků může na povrchu vzorků docházet k segregaci solu a vzniku skelné fáze. Tato skelná fáze pak může omezit únik plynů z objemu vzorků a vytvářet pnutí [46].



Obrázek 5.3. TG/DTA analýza modelové směsi  $\text{SiO}_2$  po 24 h gelace

### Modelová směs hlinitanového cementu

Křivka teplotního toku hlinitanového cementu na obrázku (Obrázek 5.4) ukazuje endotermní děj při 180 °C, který může patřit formování  $C_2AH_8$  a úniku vody ze vzorku. Při teplotě 350 °C pak dochází k úniku vody vázané ve struktuře hydrátů, kdy se přeměňuje  $C_2AH_8$  na  $AH_3$  a  $C_3AH_6$  způsobující ztrátu hmotnosti a ztrátu pevnosti. Při teplotě 400 °C může docházet k vyhořívání organického plastifikátoru se znatelným úbytkem hmotnosti, Při teplotě 800 °C je pak pozorovatelný menší úbytek hmotnosti nejspíše způsobený endotermním dějem, rozkladu uhličitánů. Malé snížení teplotního toku je při 950 °C, které by mohlo naznačovat rozklad  $C_3AH_6$  na  $C_{12}A_7H$  a následnou dehydratace na  $C_{12}A_7$ . Minimum teplotního toku při teplotě 1186 °C naznačuje přeměny za vzniku fází CA,  $CA_2$  a A s následným slinováním při teplotách nad 1200 °C [15], [22].

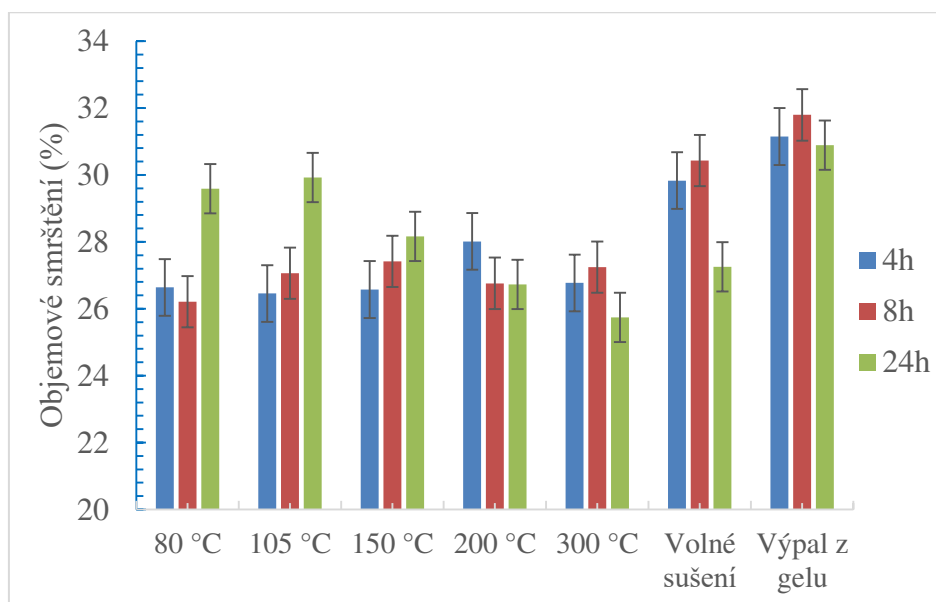


Obrázek 5.4: TG modelové směsi hlinitanového cementu po 24 hodinách hydratace

Z termických analýz vzorků modelové směsi můžeme usoudit, že hlavními fázemi, které budou vznikat v pojivovém systému na bázi  $SiO_2$  je tridymit, cristobalit a mullit. V pojivovém systému hlinitanového cementu bude docházet k rozkladům hydrátů za vzniku CA,  $CA_2$  a A. Při teplotách nad 1200 °C pak může docházet ke slinování. Vlivem rozkladu hydrátů a slinování může docházet ke značnému objemovému smrštění [15], [22].

## Objemové smrštění a hmotnostní úbytek způsobený sušením a výpalem modelové směsi křemičitého solu

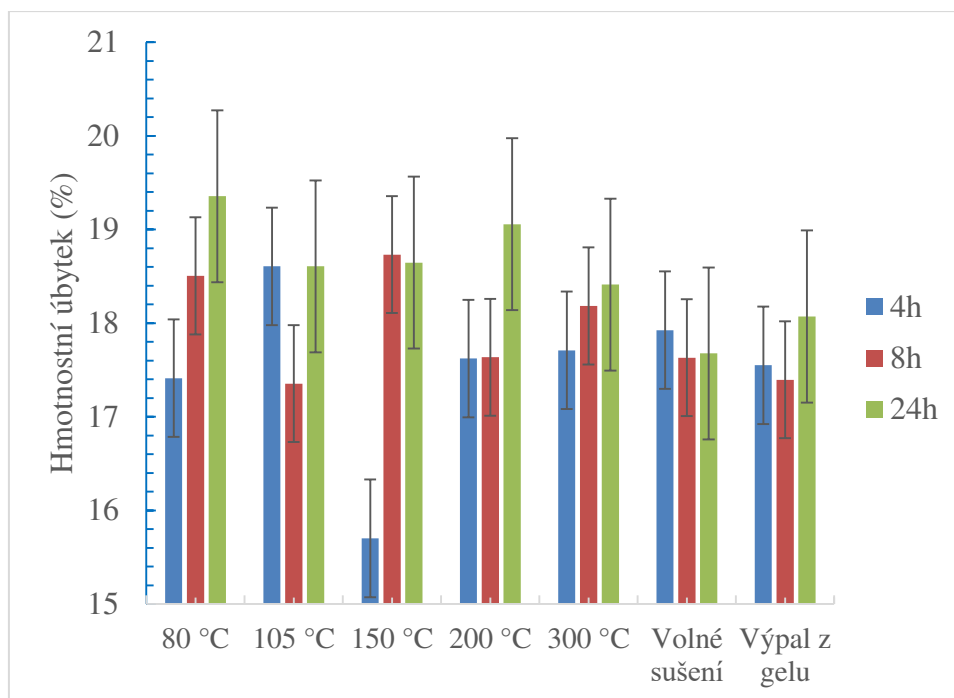
Na obrázku (Obrázek 5.5) je znázorněno grafické vyjádření objemového smrštění vypálených vzorků, v závislosti na způsobu sušení a době gelace. Největší úbytek objemu nastal pro vzorky při volném sušení a výpalu z gelu, tedy vzorky, které před výpalem obsahují nejvíce vody. Objemové smrštění výpalem může naznačovat přeměny  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{SiO}_2$  na mullit, jehož objemová změna je kolem 17 %, přeměna  $\text{SiO}_2$  na tridymit s objemovou změnou kolem 15 % nebo přeměna  $\text{SiO}_2$  na cristobalit s objemovou změnou kolem 16 % [9]. Při porovnání s objemovým smrštěním vzorků modelové směsi po vysušení v příloze (Příloha 10), kde se pohybuje smrštění okolo 8 % je jasné, že největší část objemových změn nastává při výpalu.



Obrázek 5.5: Graf celkového objemového smrštění pro vypálené vzorky v závislosti na způsobu sušení a času gelace.

Závislost hmotnostního úbytku po výpalu pro dané způsoby sušení a také časy gelace je znázorněna na obrázku (Obrázek 5.6) níže. Z grafu je zřejmé, že k největším úbytkům dochází pro časy gelace 24 h, kdy je gelová struktura již kompletně vytvořena a všechna obsažená voda navázána do struktury. Zároveň je možné určit, že hmotnost uvolněné vody je v rozmezí 15 až 18 % což odpovídá hmotnostnímu procentu spočítanému v tabulce (Tabulka 4.3) výše.

Při srovnání s pouze vysušenými vzorky v příloze (Příloha 11) je zřejmé, že k největšímu úbytku hmotnosti dochází při sušení, kdy je ze struktury odpařena fyzikálně vázaná voda.

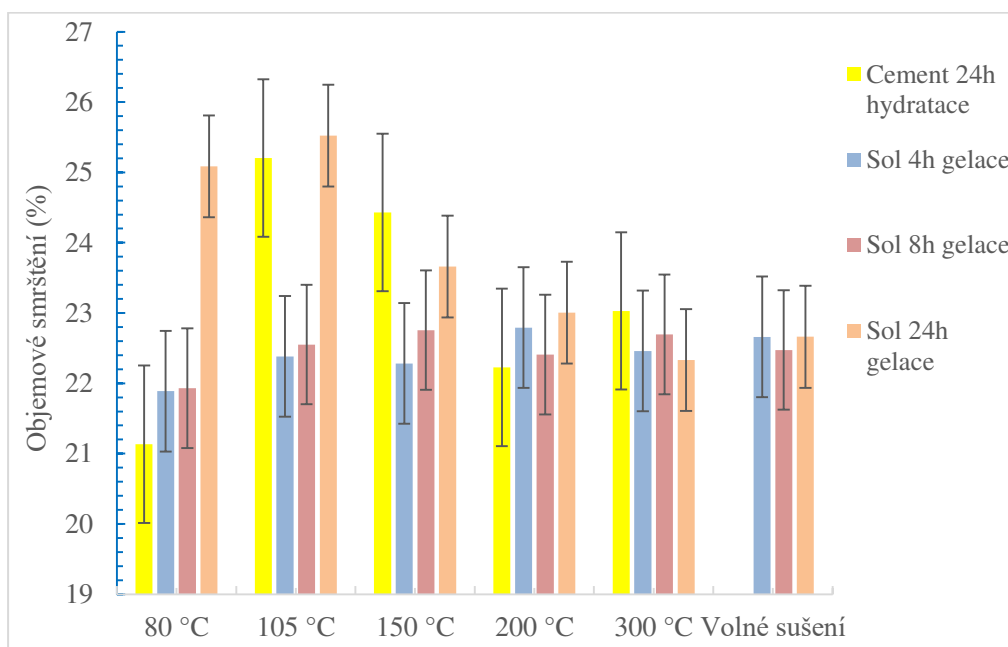


Obrázek 5.6: Graf závislosti úbytku hmotnosti vypálených vzorků v závislosti na způsobu sušení a času gelace.

Na základě vypočítaných objemových smrštění a hmotnostních úbytků, se dá usuzovat, že gelace po dobu 4 h, je nejvhodnější, protože je gel již zcela zformován. Největší změny objemu jsou způsobené výpalem (v rámci 18 až 20 %), zbytek objemových změn je vlivem sušení, kdy dochází ke smrštění gelové struktury. K úbytku hmotnosti dochází především sušením (v rámci 15 až 18 %), kdy je odpařena fyzikálně vázaná voda. Z TG/DTA analýzy (Obrázek 5.3) však vyplývá, že dochází k úbytku pouze okolo 7 hm.%. Výpalem pak odchází kolem 1 až 2 hm.% což, lze vyčíst i z TG/DTA analýzy.

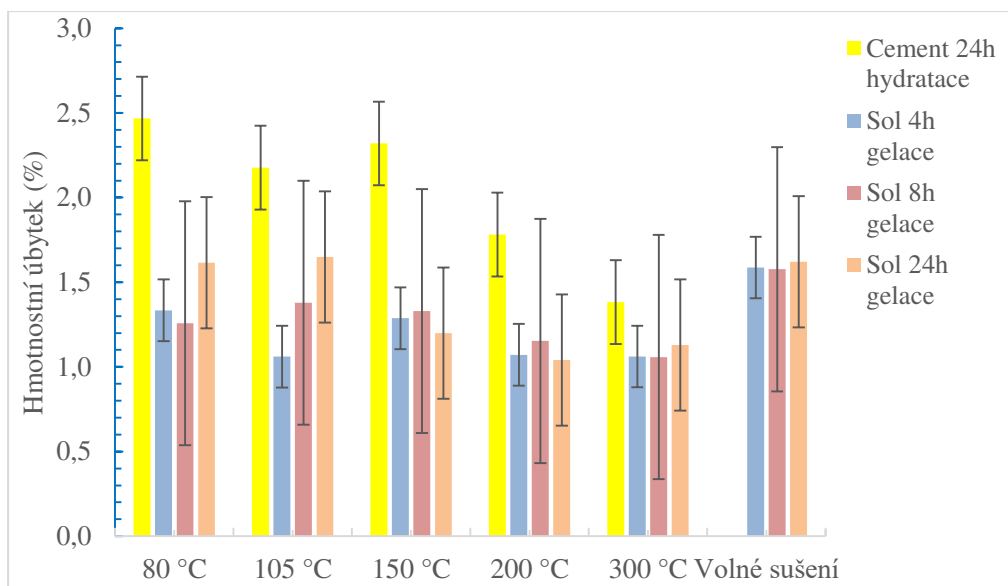
## Objemové smrštění a hmotnostní úbytek modelové směsi hlinitanového cementu

Vzorky hlinitanového cementu modelové směsi měli kvůli vysokému obsahu vody zpomalenou rychlost hydratace, která je u normované směsi hlinitanového cementu rychlá (v rámci desítek hodin), jak může být vidět na obrázku (Obrázek 2.2). Velké množství vody a nízký obsah cementu ve vzorcích znemožnil měření vzorků ihned po odformování, neboť by došlo k jejich poškození. Proto lze objemové smrštění a hmotnostní úbytek počítat pouze mezi vysušenými vzorky a vzorky po výpalu. Graf závislosti objemového smrštění vzorků na teplotě sušení pro vypálené vzorky je vynesené na obrázku (Obrázek 5.7) [15], [22].



Obrázek 5.7: Graf závislosti objemového smrštění vypálených vzorků na teplotě sušení modelových směsí

Hmotnostní úbytek vypálených vzorků hlinitanového cementu je ovlivněn především únikem fyzikálně vázané vody při sušení vzorků a rozkladem hydrátů při výpalu vzorků. K rozkladu hydrátů však dochází již při procesu sušení, jak dokládá termická analýza v příloze (Příloha 9). Graf závislosti hmotnostního úbytku na teplotě sušení (Obrázek 5.8) zaznamenává menší úbytek hmotnosti vzorků sušených při vyšší teplotě, než je tomu pro vzorky křemičitého pojiva. Tato skutečnost dokládá, že při sušení vzorků došlo při vyšších teplotách k odpaření většího množství vody a také mohlo dojít k rozkladu hydrátů [15], [22].



Obrázek 5.8: Graf závislosti hmotnostního úbytku vypálených vzorků na teplotě sušení modelových směsí

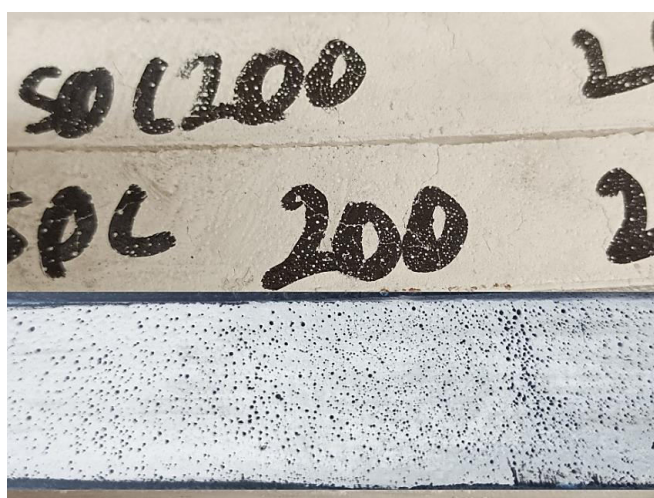
Srovnáním objemového smrštění vzorků cementu a vzorků solu můžeme zaznamenat přibližně stejné smrštění v rámci 20 až 25 %.

Hmotnostní úbytek vzorků cementu mezi sušením a výpalem (1,5 až 2,5 %) naznačuje, rozklad hydrátů při teplotách 370 °C a 800 °C. Toto měření tedy ukazuje menší změnu hmotnosti než lze vyčíst z TG/DTA analýzy výše (Obrázek 5.4), ukazující celkový úbytek okolo 3,5 %. Tento rozdíl může být způsoben rozdílnými teplotami sušení, kdy při 80 °C je hmotnostní úbytek výpalem větší, tedy při sušení nebyla odstraněna veškerá voda. Pro vzorek 300 °C je hmotnostní úbytek menší, což může značit rozklad části hydrátů již při sušení.



### Pozorování změn povrchu vzorků modelové směsi křemičitého solu

Rychlost sušení značně ovlivňuje pnutí v materiálu a vznik prasklin v materiálu. Vzniklé póry na povrchu jsou způsobené především při míchání a lití tekuté směsi do forem a nerovnoměrnost povrchu může být způsobena i zarovnáváním povrchu formy. Zároveň na povrchu vypálených vzorků dochází k většímu pnutí a vzniku skelné fáze. Takto vzniklé póry vysušených vzorků pro teplotu sušení 200 °C při době gelace 24 h jsou viditelné na obrázku (Obrázek 5.9) níže. Na obrázku (Obrázek 5.10) jsou viditelné nejen póry ale také praskliny vzniklé rychlým odpařením vody ze struktury, která způsobila pnutí a porušení materiálu.



Obrázek 5.9: Vysušené vzorky modelové směsi křemičitého solu po 24 h gelace a sušení při 200 °C.



Obrázek 5.10: Vysušené vzorky modelové směsi křemičitého solu po 8 h gelace, sušené při 200 °C (3 vlevo) a 300 °C (3 vpravo)

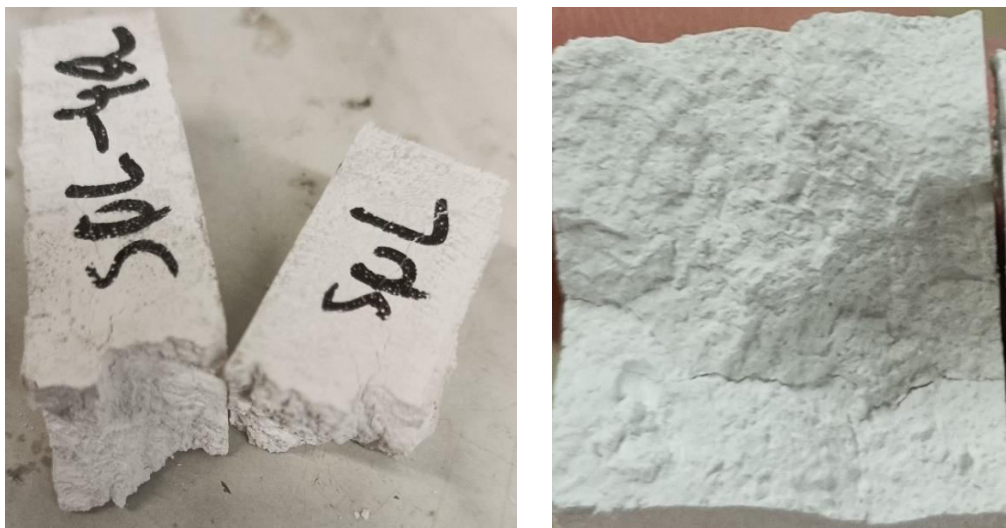


Vzniklé praskliny na povrchu vlivem výpalu jsou viditelné na obrázku (Obrázek 5.11) níže. Praskliny mohou být výsledkem pnutí povrchu při výpalu a vznikem nových fází nebo pozůstatkem sušení při teplotách nad 200 °C.



Obrázek 5.11: Vypálené vzorky modelové směsi křemičitého solu po 24 h gelace, sušené při 200 °C (horní 2) a 300 °C (dolní 2)

Vlivem rychlého vysušení, tedy při vložení trámčů do sušárny rozehřáté na 200 a 300 °C často docházelo k rozlomení vzorku, jak je možné vidět na obrázku (Obrázek 5.12) níže. Rozlomení má velmi nepravidelný tvar a nejspíše k němu došlo při rychlém odpaření, které způsobil tlak vodní páry. Nepravidelný tvar poukazuje na posun trhliny vzorkem přes póry a nehomogenity.



Obrázek 5.12: Rozlomený vzorek křemičitého solu po 4 h gelace, sušený při 300 °C a detail lomu

Vzorky vypálené po odformování měly menší četnost vzniku prasklin než vzorky sušené za vyšších teplot, což může být způsobeno pomalým nárůstem teploty při výpalu. Přesto však u několika vzorků vypálených ihned po odformování došlo ke vzniku prasklin vlivem vnitřního pnutí, jak je možné vidět na obrázku (Obrázek 5.13) níže.



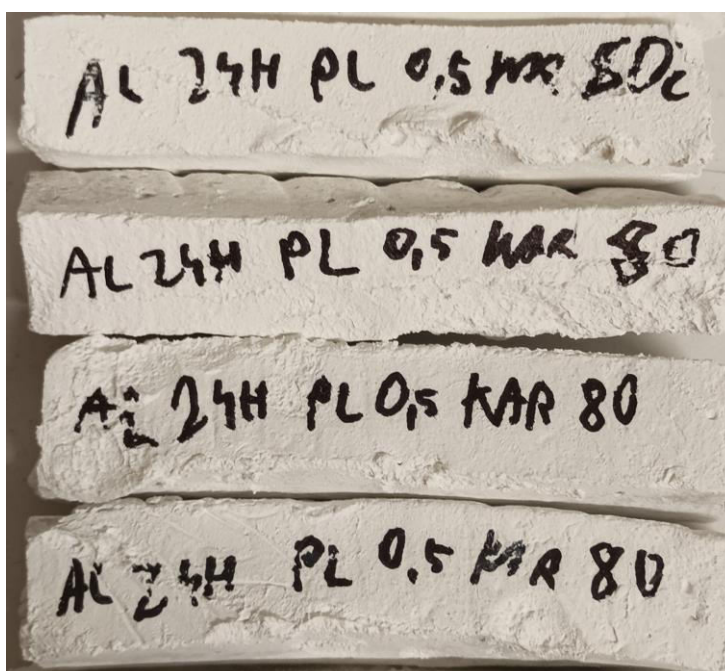
Obrázek 5.13: Vzorky modelové směsi gelu vypálené po odformování

Při sledování povrchu vzorků modelové směsi bylo zřejmé, že vznik prasklin a pórů je ovlivněn teplotou sušení. Vzorky volně sušené při laboratorní teplotě, stejně jako vzorky sušené při teplotách 80 a 105 °C vykazovali nejmenší známky poškození v porovnání se vzorky sušenými při 150, 200 a 300 °C. To je způsobeno rychlým odpařováním vody ze vzorků do teploty 150 °C, jak je viditelné i na TG křivce na obrázku (Obrázek 5.3).

K otestování vlivu teploty sušení pro reálnou směs by bylo vhodné využití extrémnějších teplot k vyzkoušení její odolnosti vůči skokovému zahřátí. Pokud bychom chtěli docílit co nejlepší homogenity a nejnižší pórovitosti, bylo by vhodnější využít teploty pod bodem varu vody, tedy sušení za laboratorní teploty a při 80 °C.

### Pozorování změn povrchu vzorků modelové směsi hlinitanového cementu

Vzorky modelové směsi hlinitanového cementu byly po odformování bez manipulační pevnosti, a proto docházelo k jejich deformaci při přenosu do sušárny. Vlivem toho jsou vysušené vzorky nerovné a jejich mechanické vlastnosti značně omezené. Fotografie vzorků na obrázku (Obrázek 5.14) ukazuje nejen žebrování vzniklé při vložení vzorků do sušárny ale také výstupky a zkroucení vzniklé při odformování vzorků. Tyto deformace jsou způsobené vysokým vodním součinitelem, nízkým obsahem cementu ve vzorcích a krátkou dobou hydratace, obecně tedy nedostatečnou hydratací cementu.



Obrázek 5.14: Vzorky hlinitanového cementu sušené při 80 °C se značnou deformací způsobenou odformováním a sušením

S ohledem na naměřené hodnoty a na dobu zrání hlinitanového cementu při použitém vodním součiniteli, lze soudit, že využití hlinitanového cementu jako pojiva pro reálnou směs postrádá smysl, při porovnání s křemičitým gelem. Reálná cementová směs by mohla mít lepší soudržnost a pevnost ve srovnání s modelovou směsí. Hydratačním procesům a získání pevnosti by mohla pomoci mikrosilika obsažená v reálné směsi. Rychlost tuhnutí a tvrdnutí do manipulačních pevnosti však není srovnatelná s nejkratšími časy gelace 4 h, které tato práce studuje za účelem urychlení výroby a hledání limitu tohoto urychlení.

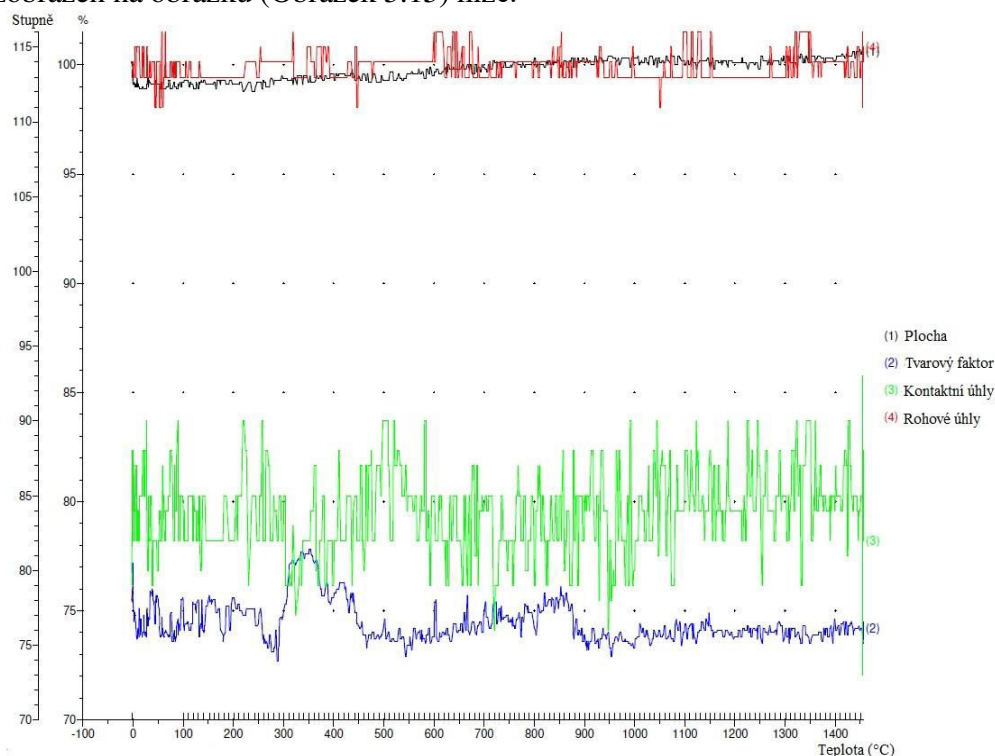
Nejvýhodnější volbou doby gelace pro reálnou směs s ohledem na urychlení výroby a vyzkoušení extrémních podmínek se jeví 4 hodiny a s teplotami sušení 105, 150, 200, 300 a 400 °C, k otestování maximální možné teploty sušení, kterou je směs schopna zvládat bez zhoršení mechanických vlastností.

### 5.3. Reálná směs

Reálná směs se skládala z více složek tak, aby se podobala směsi z již dříve testovaných projektů s PD Refractories CZ a.s. Poměr reálné směsi je mnohem blíže teoretickému poměru struktury mullitu a směs je navržena tak aby při výpalu docházelo především k přeměně na mullit. Z tohoto hlediska nebyla směs měřena pomocí XRD přístroje, ale byly použity výsledky podobné směsi bez obsahu ostřiva. Výsledný vypálený materiál by měl být fázově i chemicky jednodušší (mullit, volné  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a minoritní obsah  $\text{SiO}_2$ ), a tedy stabilnější z mechanického i chemického hlediska.

#### Měření na žárovém mikroskopu

Měření pomocí žárového mikroskopu s teplotním rozsahem 25-1500 °C nedošlo k jakýmkoliv změnám tvaru testovacího válečku, a tedy k žádným změnám objemu v celém teplotním rozsahu. Tímto měřením lze usoudit, že se jedná o stabilní směs, kde nedochází ke slinování a vznik prasklin a poruch materiálu je vnesen již ze sušení. Grafický výstup dat z žárové mikroskopie, tedy změna plochy, kontaktních úhlů, tvarového faktoru či rohových úhlů je zobrazen na obrázku (Obrázek 5.15) níže.



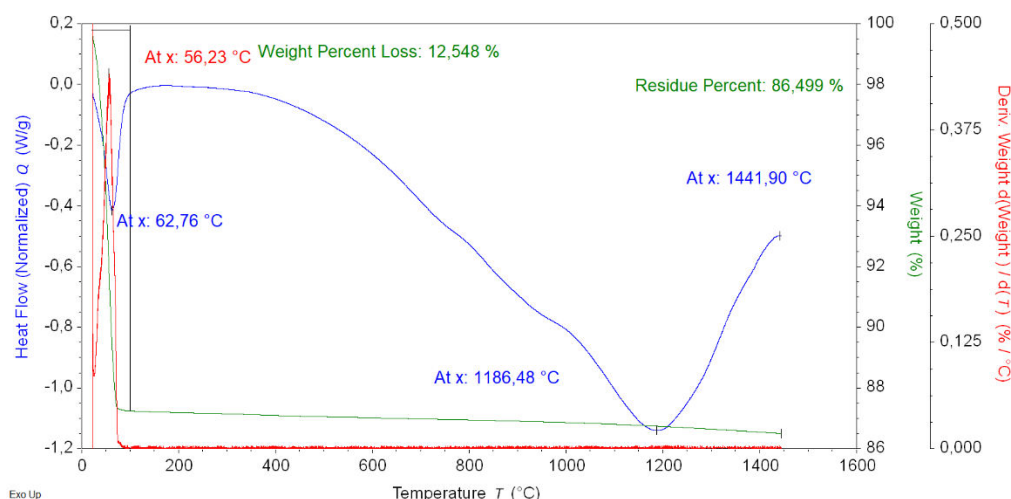
Obrázek 5.15: Grafický výstup z žárového mikroskopu pro reálnou směs

Pomocí žárového mikroskopu byla pro reálnou směs stanovena objemová stabilita pro celý rozsah měření tedy mezi 25 a 1500 °C.

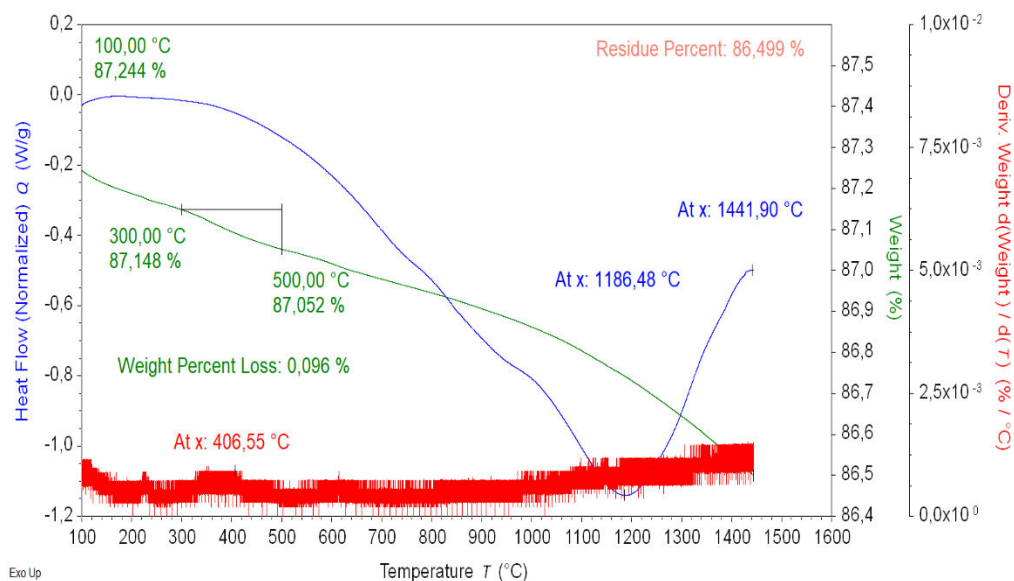


## Termogravimetrie a diferenční termická analýza TG/DTA

Na obrázku (Obrázek 5.16) je zobrazena závislost úbytku hmotnosti a teplotního toku na teplotě pro reálnou směs. V rozsahu od laboratorní teploty do 100 °C dochází k největšímu úbytku hmotnosti okolo 13 %. V teplotním rozsahu 100-500 °C je úbytek hmotnosti mírný a je způsoben fyzikálně vázanou vlhkostí uloženou ve struktuře. Při 406 °C je možné pozorovat na obrázku (Obrázek 5.17) vrchol změny hmotnosti, který by mohl odpovídat reesterifikaci siloxanových můstků Si-O-Si podle [43]. Mezi 500-1000 °C je ztráta hmotnosti rovnoměrná a stejně tak je teplotní tok mírně endotermní. Při 980 °C nejspíše dochází k přeměně SiO<sub>2</sub> na tridymit podobně jako je tomu u modelové směsi na obrázku (Obrázek 5.3) a v případě mikrosiliky v příloze (Příloha 2). V poslední fázi mezi 1000 až 1500 °C je znatelný pokles teplotního toku až do teploty 1186 °C naznačující přeměny Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a SiO<sub>2</sub> na mullit. Tyto reakce jsou pak nejspíše následovány fázovými přeměnami v pevné fázi a možnou přeměnou SiO<sub>2</sub> na cristobalit[15].



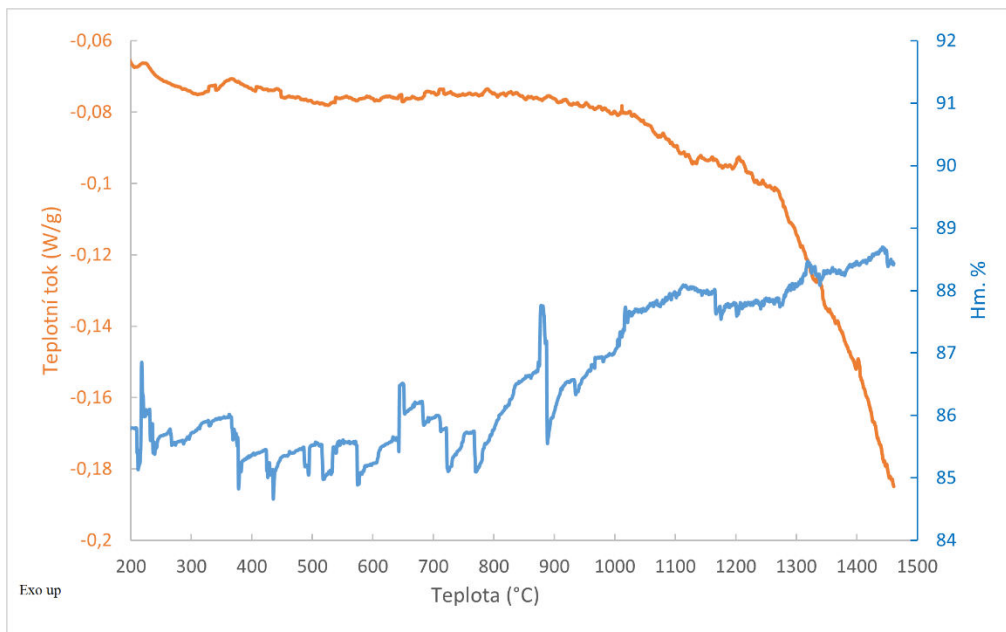
Obrázek 5.16: TG/DTA reálné směsi po 4 hodinách gelace 25-1500 °C



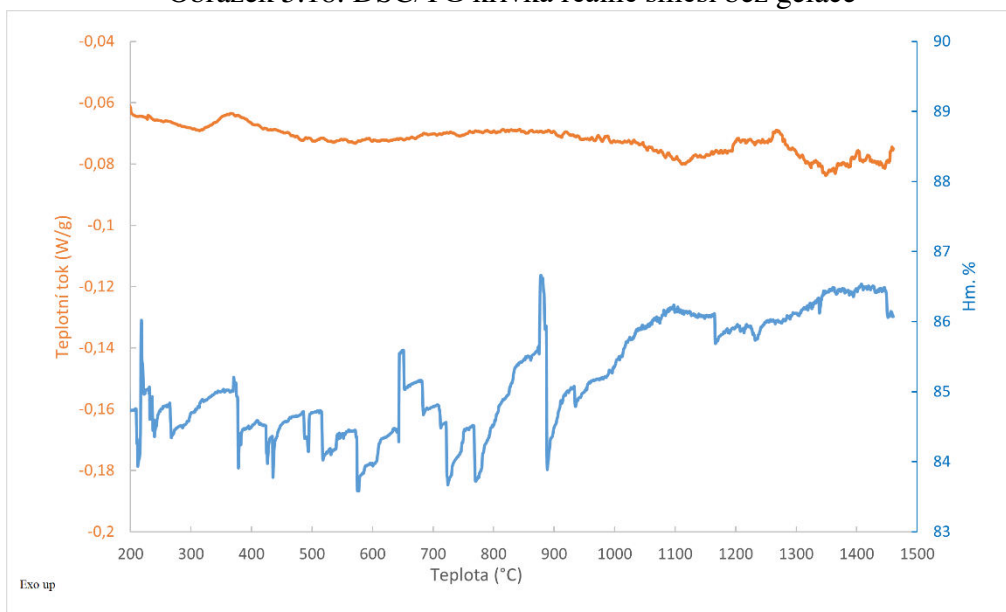
Obrázek 5.17: TG/DTA reálné směsi po 4 hodinách gelace 100-1500 °C

### Diferenční skenovací kalorimetrie DSC/TG

Metoda pro zjištění změny v toku tepla ve vzorku, umožňující určit endotermní či exotermní změny jako jsou fázové přeměny, krystalizace, tání, odpařování či výpal. Na obrázku (Obrázek 5.18) níže je zobrazena DSC křivka pro čerstvou směs bez gelace s výrazným endotermním dějem při 350 °C, který by mohl odpovídat reesterifikaci siloxanových mostů Si-O-Si podle [43]. Při 1150 °C pak může docházet ke skelnému přechodu  $\text{SiO}_2$  s následným endotermním poklesem a přeměnami  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{SiO}_2$  na mullit [40]. Porovnáním křivek na obrázcích (Obrázek 5.18 a Obrázek 5.19) lze sledovat rozdíly chování zgelované a nezgelované reálné směsi při výpalu. Pro nezgelovanou směs dochází při teplotách nad 1200 °C k endotermnímu poklesu, který může značit větší tendenci vzorku ke vzniku mullitu vzhledem k amorfní povaze  $\text{SiO}_2$ . Zgelované vzorky zachovávají teplotní stabilitu, která může být způsobena tendencí uspořádané gelové sítě, ke vzniku krystalické fáze a vyrušení endotermních pochodů.



Obrázek 5.18: DSC/TG křivka reálné směsi bez gelace

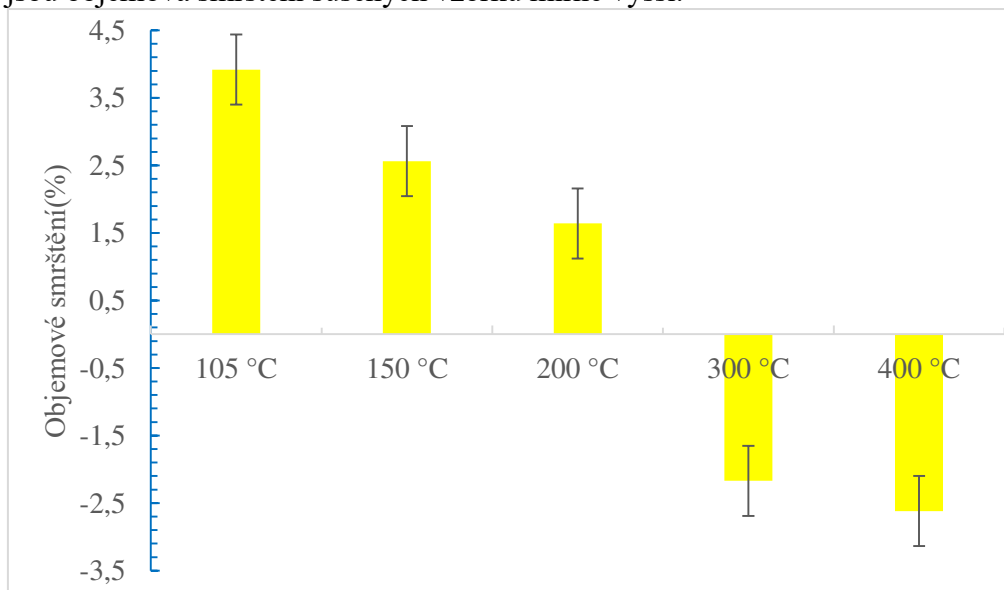


Obrázek 5.19: DSC/TG křivka reálné směsi po 4 h gelace

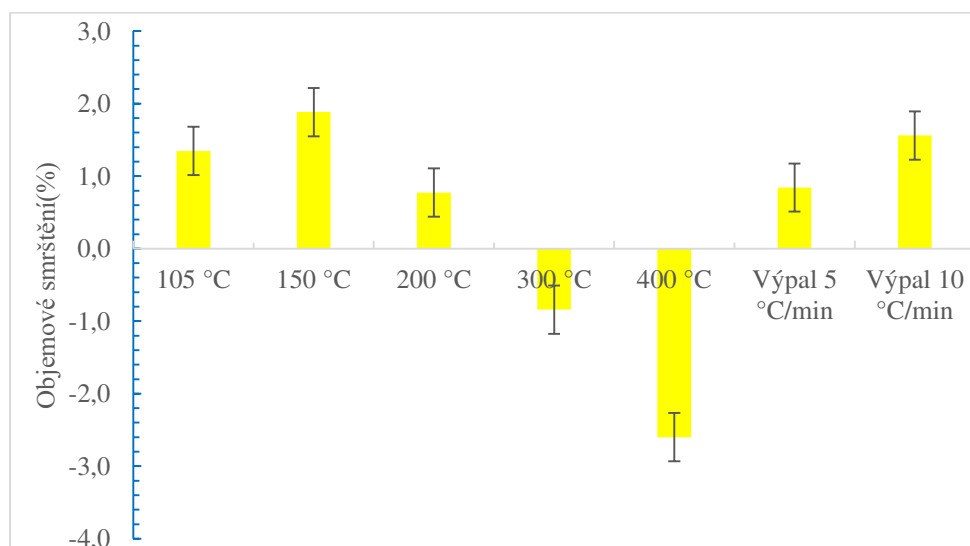
Z měření na žárovém mikroskopu vyplývá, že v reálné směsi nedochází k projevům slinovacích pochodů, jako tomu je u modelové směsi hlinitanového cementu. Pomocí termických analýz bylo možné odhadnout vznik nových fází v reálné směsi při výpalu na teplotu 1500 °C. Z difraktogramu směsi bez obsahu ostřiva v příloze (Příloha 1) jsme schopni určit vysoký obsah mullitu a také volného  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### Objemové smrštění reálné směsi

Reálná směs je vlivem svého složení objemově téměř neměnná. Dochází zde ke smrštění objemu vlivem vzniku nových fází a zároveň dochází ke smršťování odparem vody. Vlivem rychlého sušení (teploty nad 300 °C) docházelo u vzorků k rozpínání, způsobujícího zvětšení objemu. Smrštění objemu je téměř nulové v porovnání s modelovou směsí. Při srovnání objemových smrštění pouze vysušených vzorků (Obrázek 5.20) a vypálených vzorků (Obrázek 5.21), jsou objemová smrštění sušených vzorků mírně vyšší.



Obrázek 5.20: Graf závislosti objemového smrštění sušených vzorků reálné směsi na teplotě sušení

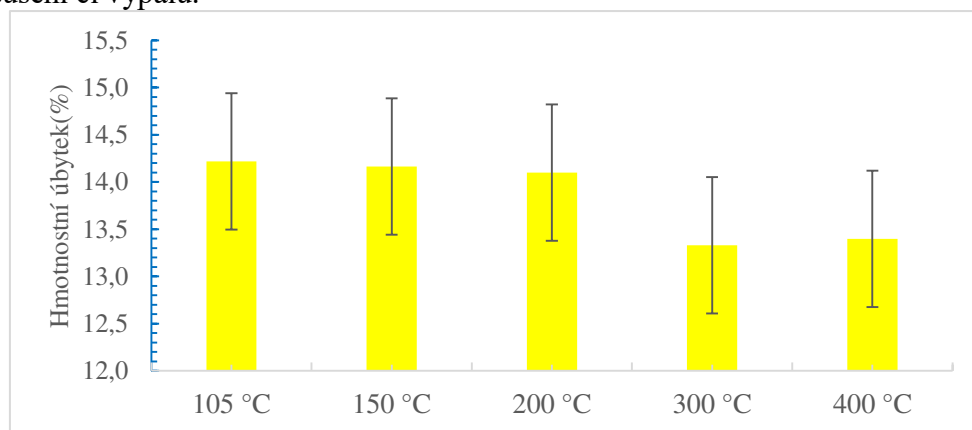


Obrázek 5.21: Graf závislosti objemového smrštění pro vypálené vzorky na způsobu sušení a výpalu pro reálné směsi

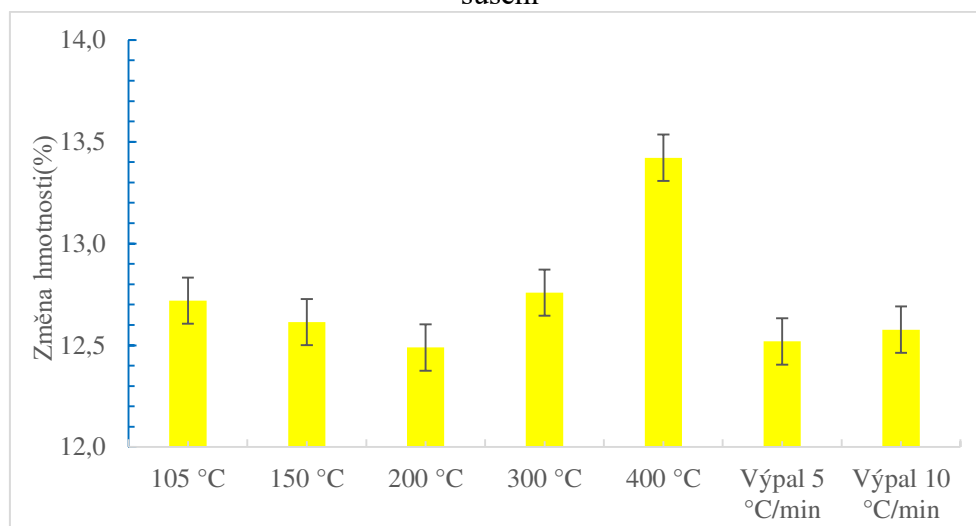


## Hmotnostní úbytek

Obdobně jako dochází k objemovým změnám, dochází při sušení a následném výpalu také ke změnám hmotnostním. Ty jsou ovlivněny především odpařováním vody. Obsah organického plastifikátoru a zbytků uhlíku z výroby mikrosiliky, jak je vidět na difraktogramu v příloze (Příloha 3), může způsobovat exotermní úbytek hmotnosti při výpalu. Graf závislosti hmotnostního úbytku reálné směsi na teplotě sušení, po vysušení, je znázorněn na obrázku (Obrázek 5.22). Při porovnání s grafem závislosti úbytku hmotnosti na teplotě sušení, po výpalu, na obrázku (Obrázek 5.23) můžeme konstatovat, že odpaření fyzikálně vázané vody probíhá především při sušení, a další změny hmotnosti způsobené výpalem jsou v rámci jednotek procenta. Hmotnostní ztráty jsou v tomto případě téměř nezávislé na zpracování trámců a rychlosti sušení či výpalu.



Obrázek 5.22: Graf závislosti hmotnostního úbytku sušených vzorků na teplotě sušení



Obrázek 5.23: Graf závislosti hmotnostního úbytku vypálených vzorků na způsobu sušení

### Povrchové změny vzorků

Obdobně jak tomu bylo u modelové směsi vznik větších pórů a obecně větších nehomogenit ve vypálených vzorcích je ovlivněn teplotou sušení. Ve vzorcích sušených při teplotě nad 200 °C docházelo k efektu zvětšení šířky, uprostřed trámce, a tedy k nárůstu celkového objemu. Toto zvětšení objemu přináší zhoršení mechanických vlastností, kdy vznikají v materiálu trhliny. Vzhledem k použití většího množství vody a větší škále použitých zrnitostí materiálu dochází ke vzniku větších pórů při míchání a odlévání trámců, avšak nedochází ke vzniku trhlin při sušení za vyšších teplot. Povrch vzorků reálné směsi je zobrazena na obrázku (Obrázek 5.24) a (Obrázek 5.25) níže.

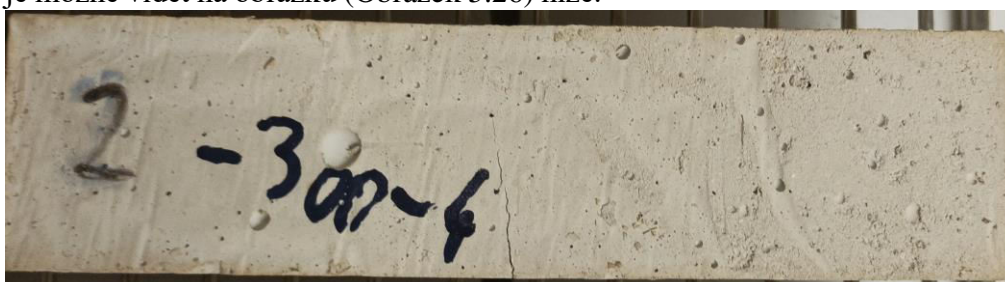


Obrázek 5.24: Obrázek povrchu vzorků a prasklin vzniklých na trámcích reálné směsi (zleva Výpal z gelu 5 °C/min, 105 °C, 150 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C)



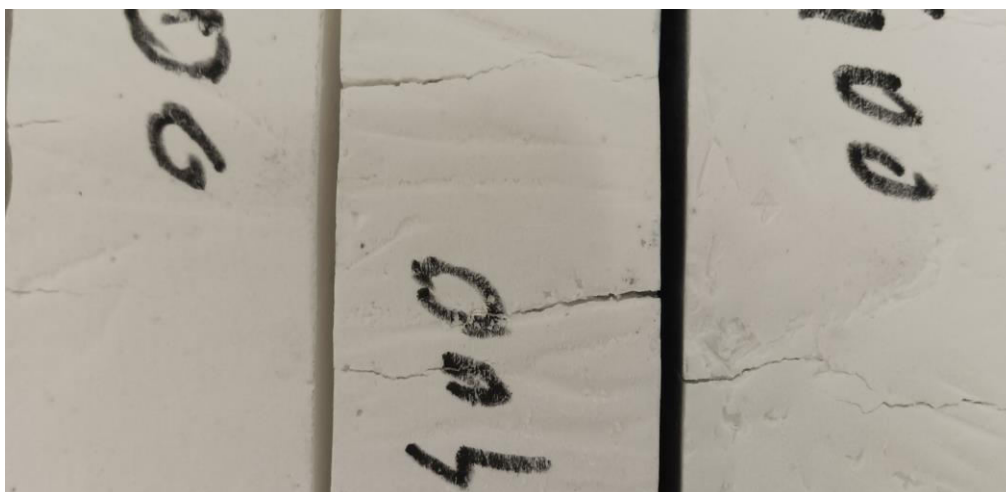
Obrázek 5.25: Fotografie vzorku s viditelnými póry po výpalu (vlevo) a vzorků s prasklinami vzniklými rychlým výpalem přímo po gelaci (vpravo).

Sušením při teplotách 300 a 400 °C docházelo u vzorků ke zvětšení objemu a vzniku zakulacení ploch na stranách trámců. Tento efekt lze přisoudit příliš rychlému úniku vodní páry z vnitřního objemu vzorků, a tedy ke vzniku pnutí ve vzorku. Z tohoto důvodu jsou na těchto trámcích i znatelnější praskliny, jak je možné vidět na obrázku (Obrázek 5.26) níže.



Obrázek 5.26: Fotografie vzorku reálné směsi vysušené při 300 °C

Vznik větších prasklin je tedy dán především teplotou sušení a také způsobem vyhřátí vzorků, pokud dochází k postupnému zahřívání, jako je tomu u vzorků pálených v rovnou po gelaci v peci, kdy je vzorek pomalu ohříván, jsou trhliny menší či se vůbec neobjevují. Pokud je však vzorek vsazen do vyhřáté sušárny, jak tomu bylo při sušení, dochází častěji ke vzniku trhin, jak je možné vidět na obrázku (Obrázek 5.27), kde jsou praskliny ve všech trámcích sušených při 400 °C.



Obrázek 5.27: Fotografie popraskaných vzorků reálné směsi sušených při teplotě 400 °C

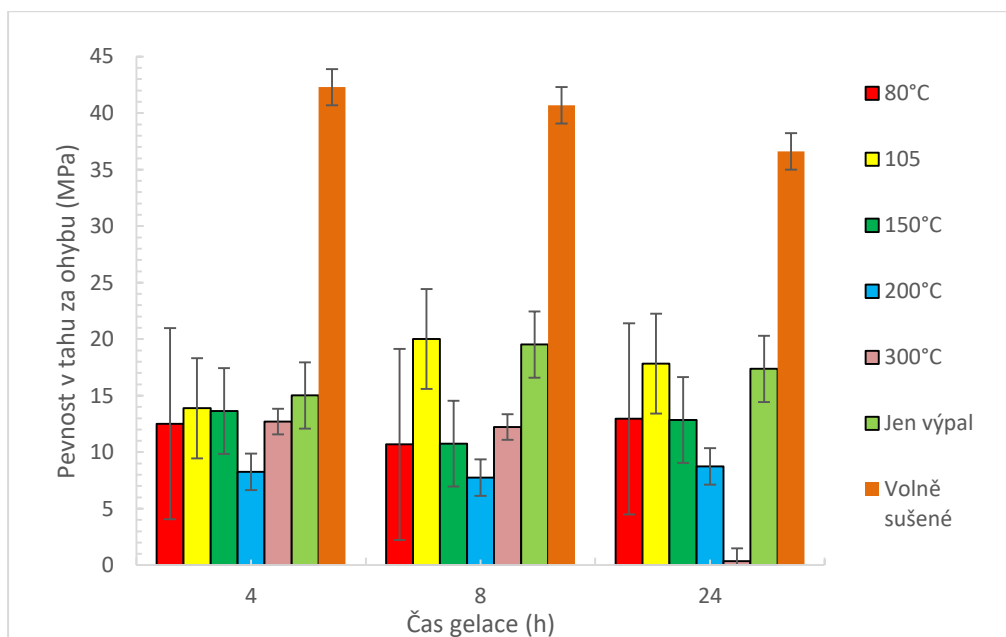
Teploty sušení vzorků reálné směsi je možné rozdělit na dva intervaly teplot. Pro teploty od 20 °C do 150 °C, kdy u trámů nedocházelo ke vzniku viditelných prasklin povrchu a teploty od 200 °C do 400 °C, kdy se již začaly objevovat praskliny povrchu a docházelo ke zvětšování objemu vlivem pnutí v materiálu. Samostatnou oblastí se dají nazvat výpaly ihned po gelaci, kdy vzorky s teplotním nárůstem 5 °C/min sice neobsahovaly velké množství prasklin, ale vzhledem k objemu vzorků již docházelo k pnutí vlivem unikající páry. Vzorky vypálené ihned po gelaci s teplotním nárůstem 10 °C/min byly popraskané více, jak je možné vidět na obrázku (Obrázek 5.25).

## 5.4. Mechanické testování vzorků

Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku slouží jako srovnávací veličina pro jednotlivé vzorky reálné a modelové směsy s ohledem na teploty sušení, kdy jednotlivé praskliny a nehomogenity snižují maximální mechanickou pevnost.

### Pevnost v tahu za ohybu

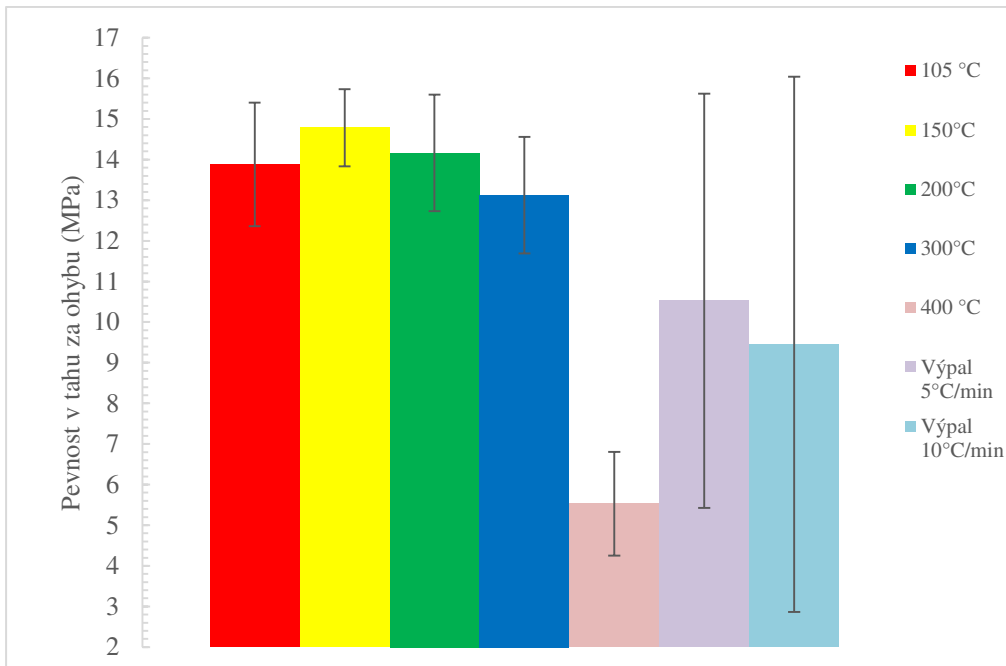
Porovnáním pevností v tahu za ohybu modelových směsí je vyneseno v grafu na obrázku (Obrázek 5.28) níže. Je zde zřejmý trend snižování pevnosti při zvyšující se teplotě sušení. Vzhledem k tomu, že při sušení samotném může docházet k popraskání, jsou průměrné hodnoty značně ovlivněny odchylkou, kdy u vzorků docházelo ke snížení pevnosti. Z hlediska pevnosti v tahu za ohybu pro modelové směsi je nejlepší možností volné sušení při laboratorní teplotě a sušení při nižších teplotách pod 100 °C, tedy při pomalém odpařování vody.



Obrázek 5.28: Graf závislosti pevnosti v tahu za ohybu modelové směsi na čas gelace a způsobu sušení pro vypálené vzorky

Pro reálnou směs jsou hodnoty pevnosti v tahu za ohybu podobné hodnotám pro modelové směsi. Nejvýraznější pokles pevnosti v tahu za ohybu náleží dle obrázku (Obrázek 5.29) vzorkům sušeným při 400 °C. Tento fakt je podpořen viditelnými prasklinami na obrázku (Obrázek 5.27). Obdobný jev je možné pozorovat i u vzorků s rychlostí výpalu 10 °C/min, u kterých také docházelo k prasklinám, jak je zobrazeno na obrázku (Obrázek 5.25).

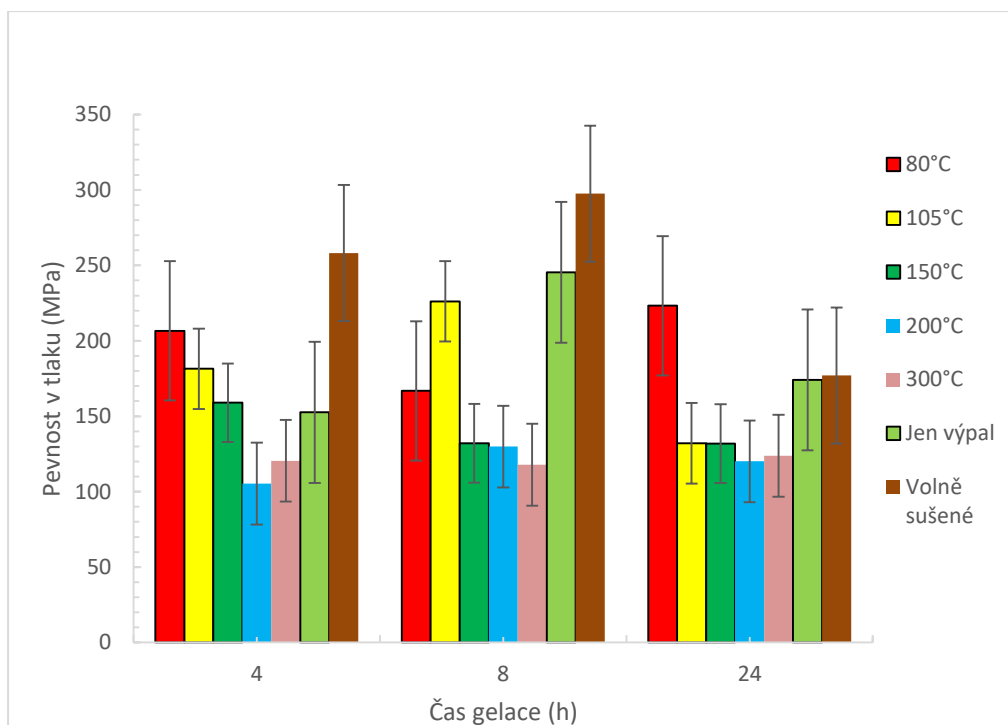




Obrázek 5.29: Graf závislosti pevnosti v tahu za ohybu reálné směsi na teplotě sušení a rychlosti výpalu pro vypálené vzorky

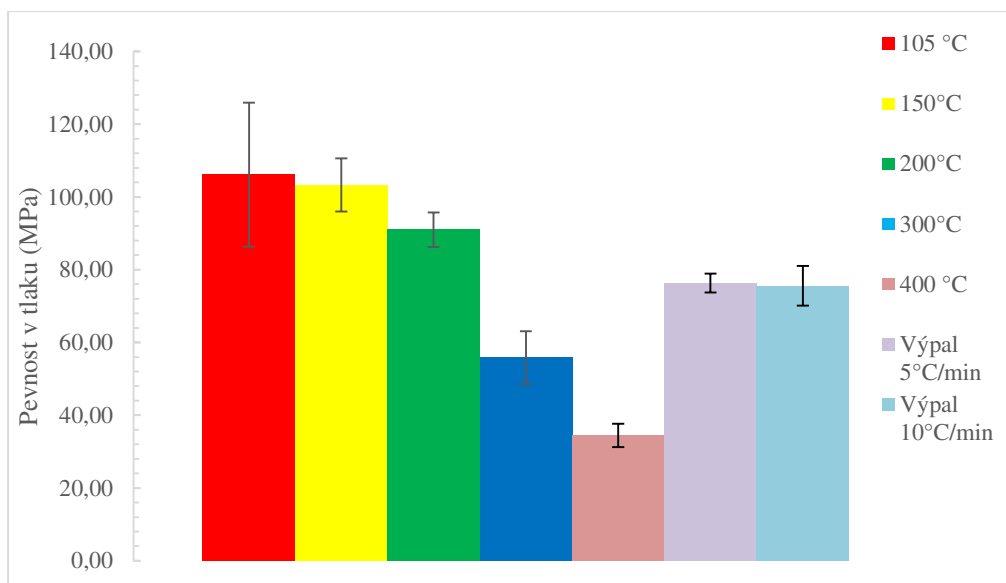
### Pevnosti v tlaku pro modelovou a reálnou směs

Graf závislosti pevnosti v tlaku na teplotě sušení a času gelace pro vypálené vzorky modelové směsi je zobrazen níže na obrázku (Obrázek 5.30). V grafu není možné pozorovat žádný jednoznačný trend úbytku pevnosti se zvyšující se teplotou sušení. To může být ovlivněno použitím ostříva jedné zrnitosti, stejně tak jako vysokým obsahem vody v licí směsi. Výsledné mechanické vlastnosti mohou být ovlivněny vzniklými fázemi tridymitu, mullitu a cristobalitu, které mohou zvyšovat pevnosti v tahu za ohybu, stejně tak jako pevnosti v tlaku.



Obrázek 5.30: Graf závislosti pevnosti v tlaku modelové směsi na času gelace a teplotě sušení pro vypálené vzorky

Reálná směs je na rozdíl od modelové směsi složena z více druhů materiálů a především z jemnějších a hrubších zrnitostí, které navzájem lépe vyplňují prostor a proto nedochází ke vzniku trhlin i při extrémnějších podmínkách vysoušení. Tento trend je možné sledovat na obrázku (Obrázek 5.31), kde jsou odchylky pevností mezi jednotlivými vzorky v rámci 10 %. Vlivem odlišného složení od modelové směsi má reálná směs větší stabilitu při výpalu a nedochází příliš k fázovým přeměnám jak popisuje DSC analýza na obrázku (Obrázek 5.19).



Obrázek 5.31: Graf závislosti pevnosti v tlaku reálné směsi na teplotě sušení a rychlosti výpalu pro vypálené vzorky

Nejnižších pevností v tahu za ohybu dosahují vysušené vzorky reálné směsi (0,5 MPa), které se mírně drolily jen při dotyku. Při porovnání pevností v tahu za ohybu sušených vzorků modelové a reálné směsi v přílohách (Příloha 12 a Příloha 14) můžeme vyčíslit poloviční hodnoty pevností reálné směsi (maximálně 0,9 MPa) oproti modelové (maximálně 1,4 MPa). Tento jev bude nejspíše způsoben vyšším obsahem gelu v modelové směsi, který zajišťuje pevnosti i bez výpalu.

Při porovnání pevností v tlaku vysušených vzorků v přílohách (Příloha 13 a Příloha 15) byly zjištěny čtvrtinové hodnoty pevnosti v tlaku reálné směsi (maximálně 3 MPa) oproti modelové (maximálně 14 MPa). Důvodem bude opět vyšší obsah pojivové fáze při vysušeném stavu.

Znatelný vliv na pevnost v tahu za ohybu modelové směsi lze pozorovat při porovnání volně sušeného vzorku (42 MPa) se vzorkem vysušeným při 300 °C (1 MPa). Porovnáním pevností v tlaku modelové směsi sušené volně (300 MPa) a sušené při 200 °C (105 MPa), můžeme vidět značný vliv vysokých teplot sušení.

Nejlepších pevností v tlaku dosahovaly vypálené vzorky modelové směsi při volném sušení (až 300 MPa) a vzorky reálné směsi sušené při 105 °C (až 110 MPa), což naznačují i fotografie povrchů vzorků. Z naměřených dat pevností v tahu za ohybu a pevností v tlaku lze usuzovat, že na výsledné pevnosti mají vliv především nehomogenity v materiálu (praskliny, porozita), jak dokazují fotografie povrchu vzorků. Vliv na vznik nehomogenit mají především extrémní podmínky sušení, vložení vzorků do vyhřáté sušárny nad 100 °C a pórovitost vzniklá při míchání a odlívání směsí.



## 6. ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývá literární rešerší pojivového systému na bázi křemičitého solu a studiem optimalizace procesu jejího sušení. K porovnání směsi s obsahem solu byla vytvořena směs s obsahem hlinitanového cementu taktéž využívaného pro žárovzdorné materiály. Pro možnost využití solu jakožto pojiva bylo nutné vytvořit modelovou směs s obsahem reaktivní aluminu fungující jako ostřívo. Použitím ostřiva nedocházelo k tak velkému smrštění a praskání při sušení, jako by tomu bylo u čisté pojivové fáze. Gelace vzorků modelových směsí probíhala za laboratorních podmínek po dobu 4, 8 a 24 hodin, pro studium rozdílů vzniklé struktury. Doba hydratace cementové směsi byla určena na 24 h, aby došlo ke vzniku hydrátů a přiblížení se minimální době gelace 4 h.

Studium vlivu sušení modelových směsí probíhalo při teplotách 25, 80, 105, 150, 200 a 300 °C a takto vysušené vzorky byly následně vypáleny při nárůstu teploty 5 °C/min na teplotu 1500 °C. Při zvyšující se teplotě sušení v modelových směsích docházelo častěji ke vzniku trhlin, mající za následek ztrátu mechanických vlastností. Pro popis modelových směsí byly použity především termické analýzy (DSC, TG a DTA), XRD analýza, mechanické testování vzorků a také bylo sledováno objemové smrštění, hmotnostní úbytek a změny povrchu vzorků. Z pohledu termické analýzy docházelo u modelové směsi křemičitého solu především k uvolňování fyzikálně vázané vody sušením. Výpalem docházelo k fázovým přeměnám za vzniku tridymitu, cristobalitu a mullitu, majícím za následek smrštění objemu až o 32 %, pro vzorky vypálené ihned po gelaci u výpalu modelové směsi hlinitanového cementu docházelo k rozkladu hydrátů, slinování při teplotách nad 1200 °C a ztrátě pevnosti materiálu.

Reálná směs křemičitého solu, nepodléhala deformaci vlivem výpalu v celém rozsahu teplot, což dokazují výsledky z žárového mikroskopu a ani nedocházelo k velkým objemovým změnám při výpalu. Při sušení za teplot nad 200 °C docházelo však k nárůstu objemu vlivem vysokého tlaku vodní páry uvolňované z objemu tělesa. Z termických analýz je znatelný přechod mezi amorfní a krystalickou fází nad 1000 °C, kdy dochází k přeměně  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{SiO}_2$  na mullit. Minimální dobou gelace, jsou pro reálnou směs 4 hodiny, při laboratorních podmínkách a daném množství gelačního činidla. Nejlepších výsledků mechanických pevností dosahovala modelová směs při volném sušení (pevnost v tlaku 300 MPa) a reálná směs při sušení na 105 °C (pevnost v tlaku 110 MPa) což potvrzují i snímky povrchu vzorků. Časově výhodným postupem by mohl být výpal vzorků po odformování, kdy nedochází k velkému popraskání a zhoršení mechanických vlastností (pevnost v tlaku 80 MPa). Tyto pevnosti jsou porovnáním s pevnostmi v tlaku komerčně prodávaných cementů značně vyšší. Výsledky reálné směsi jsou platné pouze pro tuto směs a tyto velikosti trámců, pro větší objemy by docházelo k horší difúzi vodní páry

Dalším využitím křemičitého solu pro žárovzdorné materiály by mohla být výroba velkých těles ve výrobních pecích a úprava směsí a procesu zpracování pro lepší žárovzdornost výsledných těles.

## 7. ZDROJE

- [1] SENGUPTA, Prasunjit. *Refractories for the Cement Industry* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2020 [cit. 2022-07-25]. ISBN 978-3-030-21339-8. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-030-21340-4
- [2] HANYKÝŘ, Vladimír a Jaroslav KUTZENDÖRFER. *Technologie keramiky*. 1. Hradec Králové: Vega, 2000. ISBN 80-900-8606-3.
- [3] BAYOUMI, Ibrahim, Emad EWAIS a Ahmed EL-AMIR. *Rheology of refractory concrete: An article review*. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* [online]. 2021, 17 [cit. 2022-09-10]. ISSN 03663175. Dostupné z: doi:10.1016/j.bsecv.2021.03.003
- [4] Technologie keramiky. [Http://old.vscht.cz](http://old.vscht.cz) [online]. Praha: VŠCHT, 2004 [cit. 2022-09-26]. Dostupné z: [http://old.vscht.cz/sil/keramika/technologie\\_keramiky.html](http://old.vscht.cz/sil/keramika/technologie_keramiky.html)
- [5] KUTZENDÖRFER, Antonín a Magdalena VÍDENSKÁ. *Žárovzdorné materiály*. 1. Praha: VŠCHT, 1992. ISBN 80-708-0148-4.
- [6] KAREN, Davis. Material Review: Alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). *School of Doctoral Studies European Union Journal* [online]. 2010, (2), 109-114 [cit. 2022-09-12]. ISSN 1918-8722. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/50384651\\_Material\\_Review\\_Alumina\\_Al2O3](https://www.researchgate.net/publication/50384651_Material_Review_Alumina_Al2O3)
- [7] BRINKER, C. Jeffrey a George W. SCHERER. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, 1990. ISBN 978-0-08-057103-4.
- [8] Web o chemii, elektronice a programování: *Křemík* [online]. [cit. 2022-09-06]. Dostupné z: <http://z-moravec.net/chemie/periodicka-soustava-prvku/kremik/>
- [9] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. Praha: SNTL, 1981.
- [10] BREZONIK, P., ARNOLD, W. A. *Water chemistry: an introduction to the chemistry of natural and engineered aquatic systems*. New York: Oxford University Press, 2011, 782 s. ISBN 978-0-19-973072-8.
- [11] NOVÁK, Josef. *Fyzikální chemie: bakalářský kurz*. 1. VŠCHT Praha, 2005. ISBN 978-80-7080-559-6.
- [12] Malvern Instruments Ltd.: *Stabilita suspenzí a disperzí – Proč jsou parametry jako velikost částic, zeta potenciál a reologické vlastnosti tak důležité?*. Chemagazín. 2011, vol. 21, issue 4, s. 14–16.
- [13] *Zeta Potential An Introduction in 30 Minutes: Technical Note* [online]. Malvern Instruments Ltd. [cit. 2022-10-1]. Dostupné z: <https://www.research.colostate.edu/wp-content/uploads/2018/11/ZetaPotential-Introduction-in-30min-Malvern.pdf>

- [14] GRAMA, S. a D. HORÁK. *Preparation of Monodisperse Porous Silica Particles Using Poly(Glycidyl Methacrylate) Microspheres as a Template. Physiological Research* [online]. S11-S17 [cit. 2022-10-03]. ISSN 1802-9973. Dostupné z: doi:10.33549/physiolres.933135
- [15] TOMŠŮ, František a Štefan PALČO. *Žárovzdorné materiály*. Praha: ČSVTS-Silikátová společnost České republiky, 2009. ISBN 978-80-02-02170-4.
- [16] OBI, Bernard E. *Polymer Chemistry and Synthesis. In: Polymeric Foams Structure-Property-Performance* [online]. Elsevier, 2018, 2018, s. 17-40 [cit. 2022-10-19]. ISBN 9781455777556. Dostupné z: doi:10.1016/B978-1-4557-7755-6.00002-1
- [17] ILER, Ralph K. *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*. Wiley, 1979. ISBN 978-0-471-02404-0.
- [18] YAN, Weixia, Zefang ZHANG, Xiaohui GUO, Weili LIU a Zhitang SONG. *The Effect of pH on Sapphire Chemical Mechanical Polishing. ECS Journal of Solid State Science and Technology* [online]. 2014, 4(3), P108-P111 [cit. 2022-10-19]. ISSN 2162-8769. Dostupné z: doi:10.1149/2.0241503jss
- [19] ŠATAVA, Vladimír. *Fyzikální chemie silikátů II: určeno pro posl. fak. chem. technologie*. Praha: SNTL, 1983.
- [20] ROUQUEROL, J., D. AVNIR, C. W. FAIRBRIDGE, et al. *Recommendations for the characterization of porous solids* (Technical Report). Pure and Applied Chemistry. 1994, 66(8), 1739-1758. ISSN 1365-3075. Dostupné z: doi:10.1351/pac199466081739
- [21] SHAHZAMANI, Mahnaz, Rouhollah BAGHERI, Mahmood MASOOMI, Majid HAGHGOO a Akram DOURANI. *Effect of drying method on the structure and porous texture of silica-polybutadiene hybrid gels: Supercritical vs. ambient pressure drying*. Journal of Non-Crystalline Solids. 2017, 460, 119-124. ISSN 00223093. Dostupné z: doi:10.1016/j.jnoncrysol.2016.12.021
- [22] UKRAINCZYK, Neven a Tomislav MATUSINOVIĆ. *Thermal properties of hydrating calcium aluminate cement pastes. Cement and Concrete Research* [online]. 2010, 40(1), 128-136 [cit. 2022-11-23]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2009.09.005
- [23] SORO, Julien, Agnès SMITH a Christian GAULT. *Thermomechanical characteristics of calcium aluminate cement and sand tapes prepared by tape casting. Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2006, 26(16), 3799-3807 [cit. 2022-11-23]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2005.11.010
- [24] HAN, Bingqiang, Peng WANG, Changming KE, Wen YAN, Yaowu WEI a Nan LI. *Hydration behavior of spinel containing high alumina cement from high titania blast furnace slag. Cement and Concrete Research* [online]. 2016, 79, 257-264 [cit. 2022-11-23]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2015.09.019

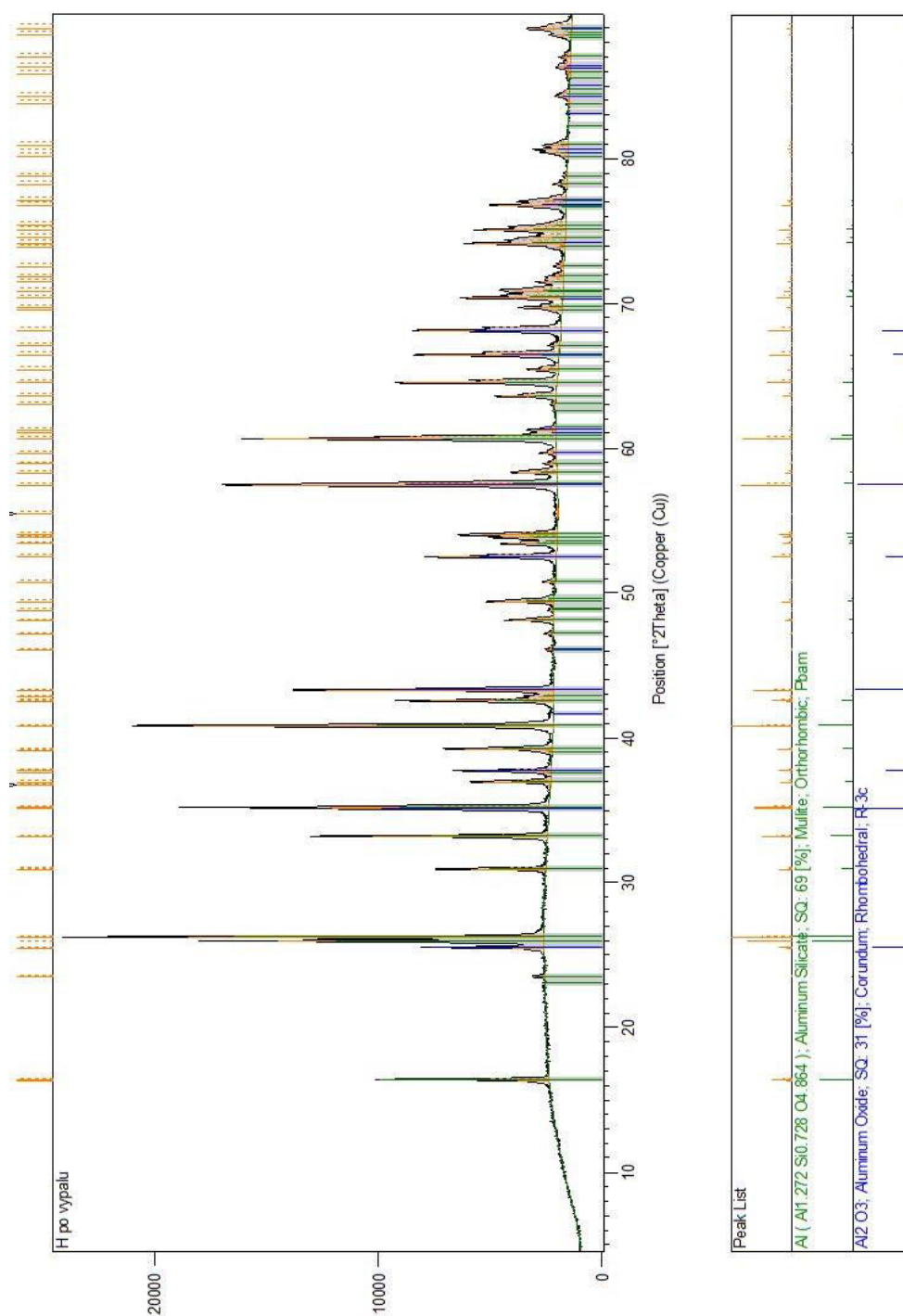
- [25] NIZNANSKY, D. a J.L. REHSPRINGER. *Infrared study of SiO<sub>2</sub> sol to gel evolution and gel aging*. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 1995, **180**(2-3), 191-196 [cit. 2022-11-28]. ISSN 00223093. Dostupné z: doi:10.1016/0022-3093(94)00484-6
- [26] AZLINA, H.N., J.N. HASNIDAWANI, H. NORITA a S.N. SURIP. *Synthesis of SiO<sub>2</sub> Nanostructures Using Sol-Gel Method*. *Acta Physica Polonica A* [online]. 2016, **129**(4), 842-844 [cit. 2022-11-28]. ISSN 0587-4246. Dostupné z: doi:10.12693/APhysPolA.129.842
- [27] KIRKBIR, Fikret, Hideaki MURATA, Douglas MEYERS, S. Ray CHAUDHURI a Arnab SARKAR. *Drying and sintering of sol-gel derived large SiO<sub>2</sub> monoliths*. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* [online]. 1996, **6**(3), 203-217 [cit. 2022-11-28]. ISSN 0928-0707. Dostupné z: doi:10.1007/BF00402691
- [28] NOURI-KHEZRABAD, M., M.A.L. BRAULIO, V.C. PANDOLFELLI, F. GOLESTANI-FARD a H.R. REZAIE. *Nano-bonded refractory castables*. *Ceramics International* [online]. 2013, **39**(4), 3479-3497 [cit. 2022-11-28]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2012.11.028
- [29] VAN LIEROP, J.G., A. HUIZING, W.C.P.M. MEERMAN a C.A.M. MULDER. *Preparation of dried monolithic SiO<sub>2</sub> gel bodies by an autoclave process*. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 1986, **82**(1-3), 265-270 [cit. 2023-01-03]. ISSN 00223093. Dostupné z: doi:10.1016/0022-3093(86)90140-7
- [30] TAKAHAMA, K., M. YOKOYAMA, S. HIRAO, S. YAMANAKA a M. HATTORI. *Supercritical drying of SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> sol-pillared clays*. *Journal of Materials Science* [online]. 1992, **27**(5), 1297-1301 [cit. 2023-01-04]. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/BF01142041
- [31] GONG, Zhen-Xiang a Arun S. MUJUMDAR. *Review of R&D in Drying of Refractories*. *Drying Technology* [online]. 2007, **25**(12), 1917-1925 [cit. 2023-01-04]. ISSN 0737-3937. Dostupné z: doi:10.1080/07373930701727200
- [32] GORDEEVA, S. S., A. G. KOZLOVSKII, Yu. V. ASKINAZI a S. A. SUVOROV. *Unmolded refractories with a silica sol binder*. *Refractories and Industrial Ceramics* [online]. 2010, **51**(4), 272-273 [cit. 2023-01-04]. ISSN 1083-4877. Dostupné z: doi:10.1007/s11148-010-9305-6
- [33] ZARZYCKI, Jerzy. *Past and present of sol-gel technology* *Journal of Sol-Gel Science and Technology* [online]. **8**(1/3), 17-22 [cit. 2023-01-04]. ISSN 09280707. Dostupné z: doi:10.1023/A:1026480424495
- [34] SHAKHMENKO, Genady, Inna JUHNEVICA a Aleksandrs KORJAKINS. *Influence of Sol-Gel Nanosilica on Hardening Processes and Physically-Mechanical Properties of Cement Paste*. *Procedia Engineering* [online]. 2013, **57**, 1013-1021 [cit. 2023-01-04]. ISSN 18777058. Dostupné z: doi:10.1016/j.proeng.2013.04.128
- [35] RAHMAN, I.A., P. VEJAYAKUMARAN, C.S. SIPAUT, J. ISMAIL a C.K. CHEE. *Effect of the drying techniques on the morphology of silica nanoparticles synthesized via sol-gel process*. *Ceramics International* [online]. 2008, **34**(8), 2059-2066 [cit. 2023-01-04]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2007.08.014

- [36] GUIRADO, F., S. GALÍ a J.S. CHINCHÓN. *Thermal Decomposition of Hydrated Alumina Cement (CAH10)*. *Cement and Concrete Research* [online]. 1998, **28**(3), 381-390 [cit. 2023-01-12]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/S0008-8846(98)00007-6
- [37] NASSAR, Eduardo J, Cláudio R NERI, Paulo S CALEFI a Osvaldo A SERRA. Functionalized silica synthesized by sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 1999, **247**(1-3), 124-128 [cit. 2023-01-12]. ISSN 00223093. Dostupné z: doi:10.1016/S0022-3093(99)00046-0
- [38] NONNET, Emmanuel, Nicolas LEQUEUX a Philippe BOCH. Elastic properties of high alumina cement castables from room temperature to 1600°C. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 1999, **19**(8), 1575-1583 [cit. 2023-01-18]. ISSN 09552219. Dostupné z: doi:10.1016/S0955-2219(98)00255-6
- [39] CESNEK, Ľuboš. *Využití metod termické analýzy pro studium pojivového systému sol-gel pro keramické materiály*. Brno, 2022. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zavprace/detail/138930>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Jiří Švec.
- [40] SCHMÜCKER, Martin. *Synthetic Mullite Precursors: Preparation, Structure and Transformation Behaviour*. Köln, 2003. Habilitační práce. Technischen Universität Clausthal [cit. 2023-04-20].
- [41] AN, Jiancheng, Yuping WANG, Quanli JIA, Fei ZHAO a Xinhong LIU. *Microstructure and reactivity evolution of colloidal silica binder in different systems at elevated temperatures*. *Ceramics International*. 2020, **46**(12), 20129-20137 [cit. 2023-04-20]. ISSN 02728842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2020.05.088
- [42] NILFOROUSHAN, Mohammad Reza; TALEBIAN, Nasrien. *The hydration products of a refractory calcium aluminate cement at intermediate temperatures*. 2007 [cit. 2023-04-20].
- [43] KIM, Chang-Yeoul, A-Rum JANG, Byung-Ik KIM a Dong-Hack SUH. *Surface silylation and pore structure development of silica aerogel composites from colloid and TEOS-based precursor*. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2008, **48**(3), 336-343. ISSN 0928-0707. Dostupné z: doi:10.1007/s10971-008-1814-0
- [44] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody. 2., upr. a dopl. vyd.* Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-863-6907-2.
- [45] Norma ČSN EN 196-1 (722100) *Metody zkoušení cementu-Část 1: Stanovení pevnosti*. 2016.
- [46] LIU, Shujiang, Vittorio BOFFA, Dongliang YANG, Zhenkun FAN, Fanpeng MENG a Yuanzheng YUE. *Clarifying the gel-to-glass transformation in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> systems*. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 2018, **492**, 77-83 [cit. 2023-05-02]. ISSN 00223093. Dostupné z: doi:10.1016/j.jnoncrysol.2018.03.049
- [47] ASTM C230/C230M-21. *Flow Table for Use in Tests of Hydraulic Cement*. 2021.

## 8. SEZNAM PŘÍLOH

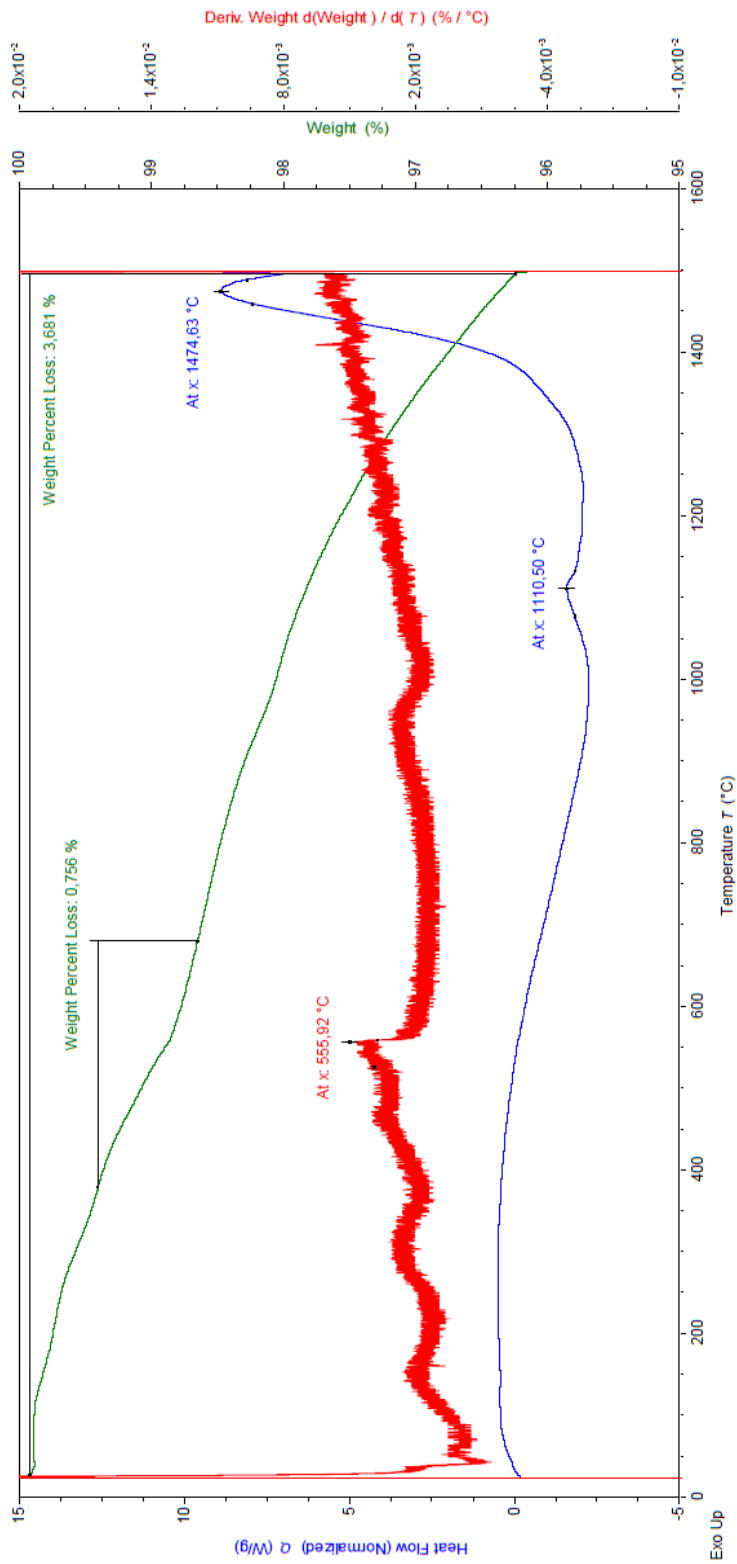
Příloha 1: XRD difraktogram měření pro vypálenou směs solů bez ostřiva .....	71
Příloha 2: TG/DTA analýza vzorku mikrosiliky RW Q1.....	72
Příloha 3: XRD difraktogram mikrosiliky RW Q1.....	73
Příloha 4: XRD difraktogram reaktivní aluminu Nabalox NO 325 .....	74
Příloha 5: TG/DTA křivka reaktivní aluminu Nabalox NO 625.....	75
Příloha 6: XRD difraktogram reaktivní aluminu Nabalox NO 625 .....	76
Příloha 7: TG/DTA křivka gelačního činidla Styromag.....	77
Příloha 8: XRD difraktogram gelačního činidla Styromag .....	78
Příloha 9: TG/DTA analýza hlinitanového cementu po 24 h zrání.....	79
Příloha 10: Závislost objemového smrštění po vysušení na teplotě sušení a době gelace pro modelové směsi na bázi $\text{SiO}_2$ .....	80
Příloha 11: Závislost hmotnostního úbytku po vysušení na teplotě sušení a době gelace pro modelové směsi na bázi $\text{SiO}_2$ .....	80
Příloha 12: Graf závislosti pevnosti v tahu za ohybu na teplotě sušení pro vysušené vzorky modelové směsi .....	81
Příloha 13: Graf závislosti pevnosti v tlaku na teplotě sušení pro vysušené vzorky modelové směsi .....	81
Příloha 14: Graf závislosti pevnosti v tahu za ohybu na teplotě sušení pro vysušené vzorky reálné směsi .....	82
Příloha 15: Graf závislosti pevnosti v tlaku na teplotě sušení pro vysušené vzorky reálné směsi .....	82

## 9. PŘÍLOHY

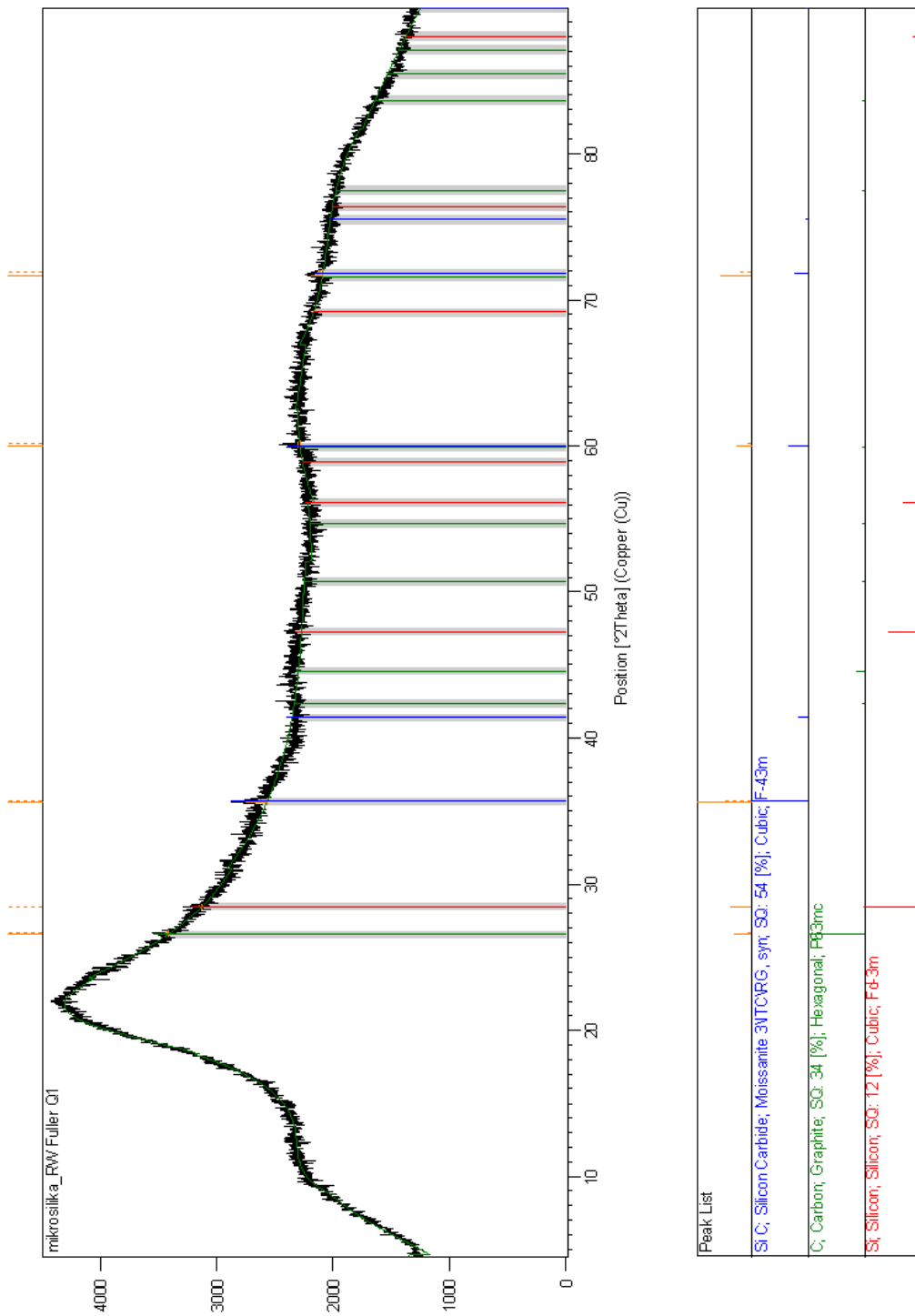


Příloha 1: XRD difraktogram měření pro vypálenou směs solů bez hrubého ostříva

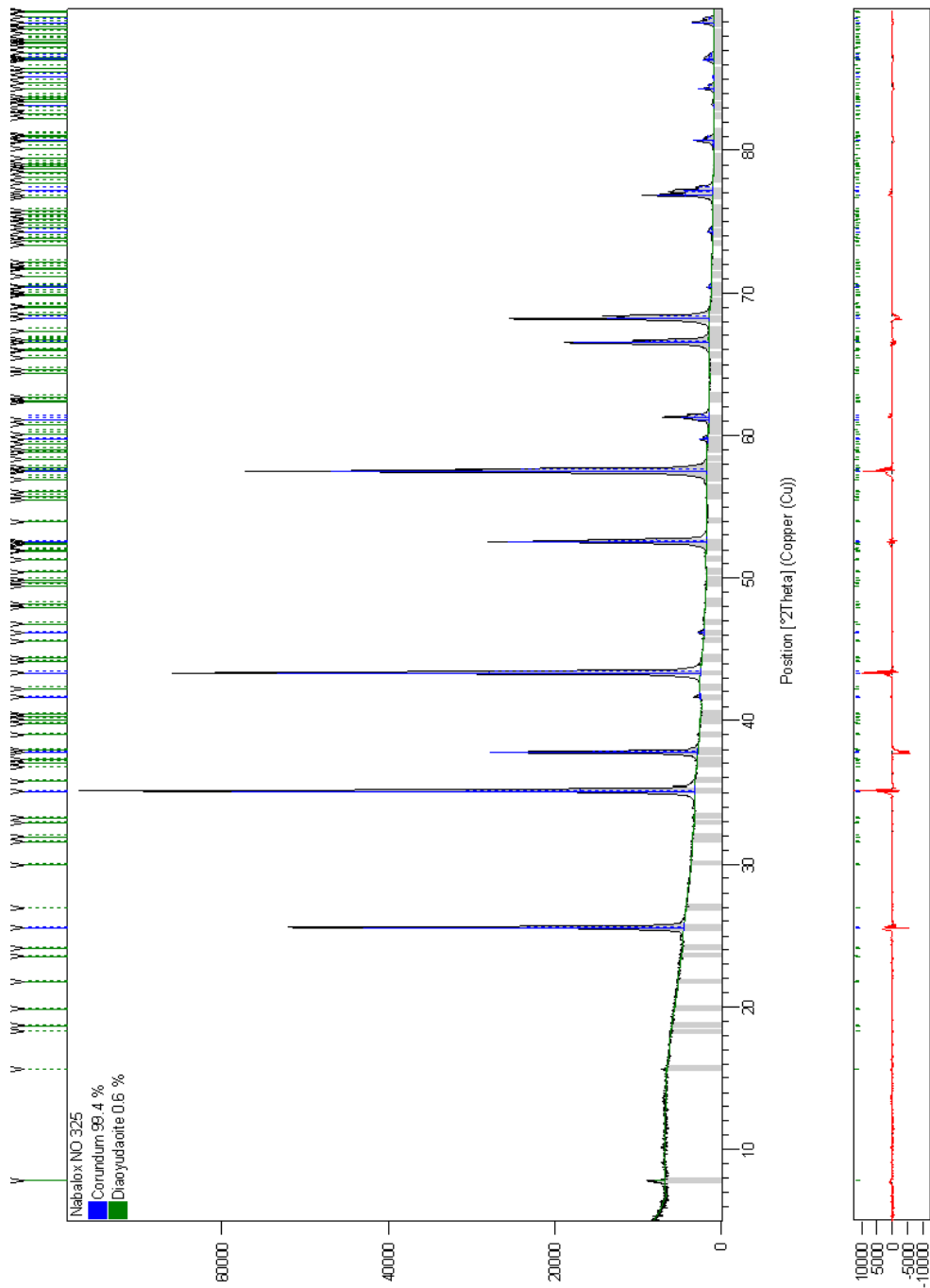




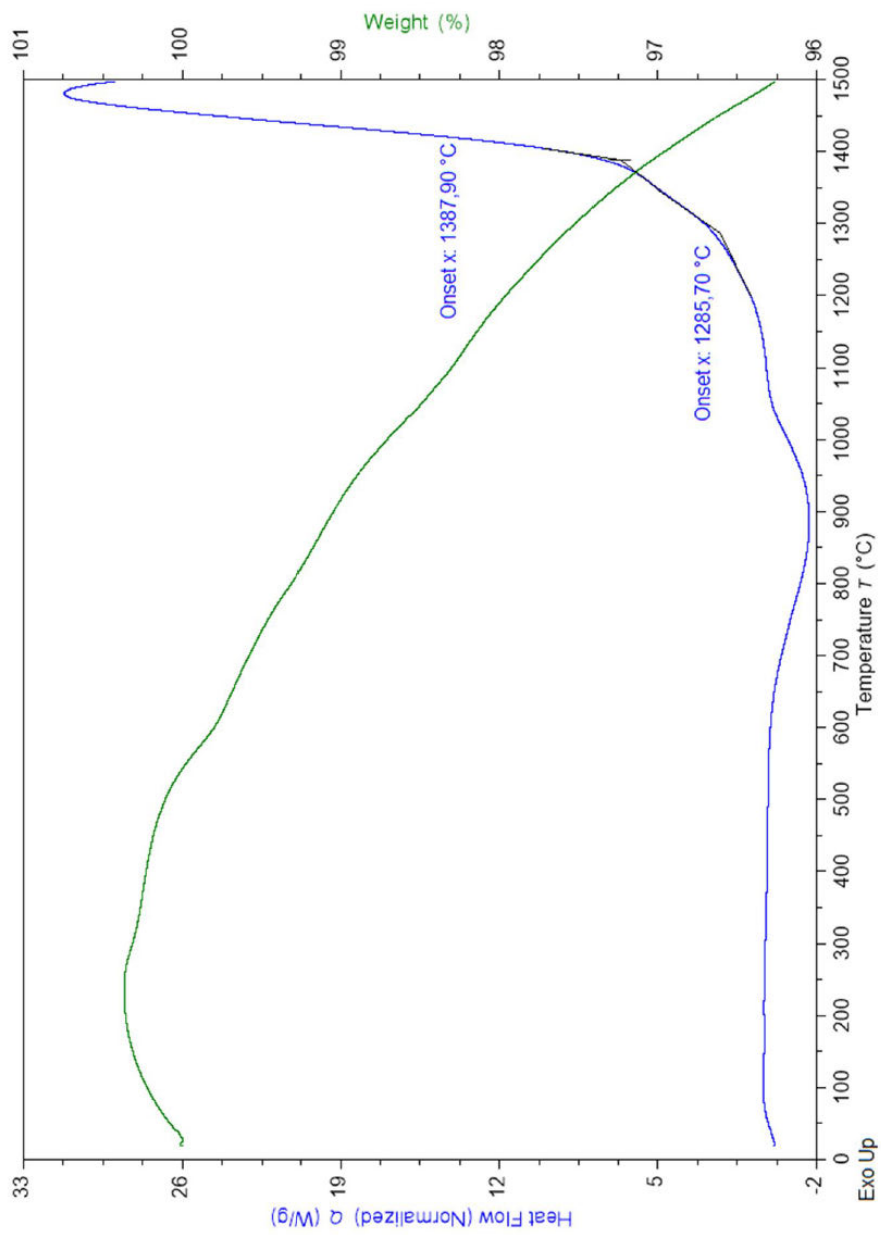
Příloha 2: TG/DTA analýza vzorku mikrosiliky RW Q1



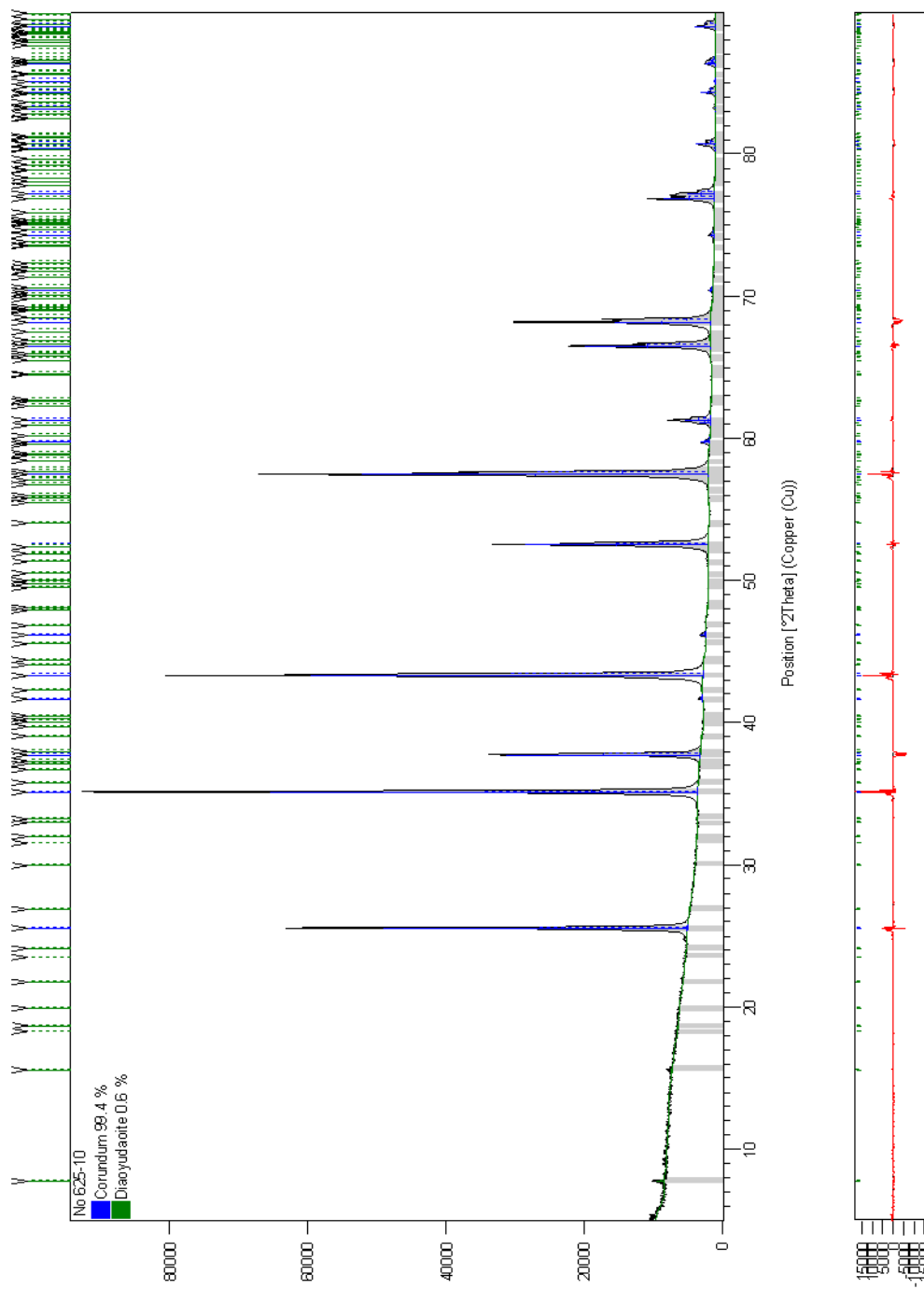
Příloha 3: XRD difraktogram mikrosiliky RW Q1



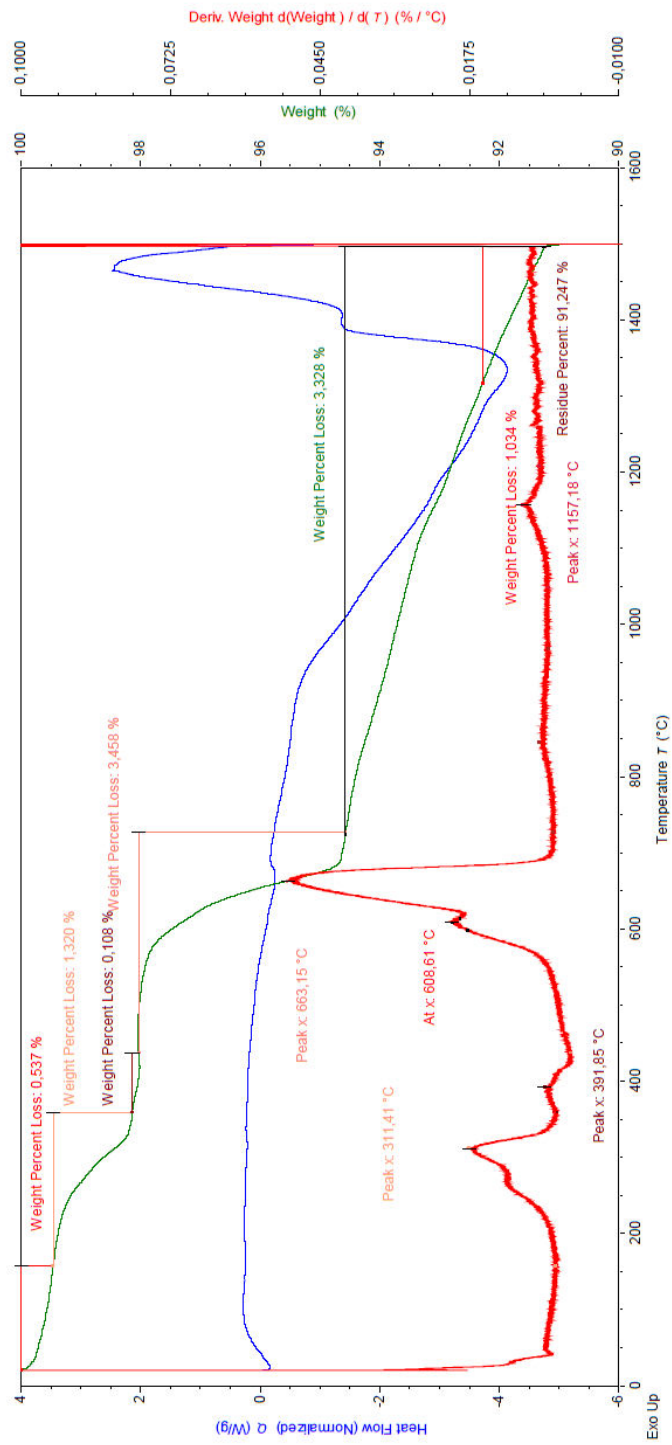
Příloha 4: XRD difraktogram reaktivní aluminu Nabalox NO 325



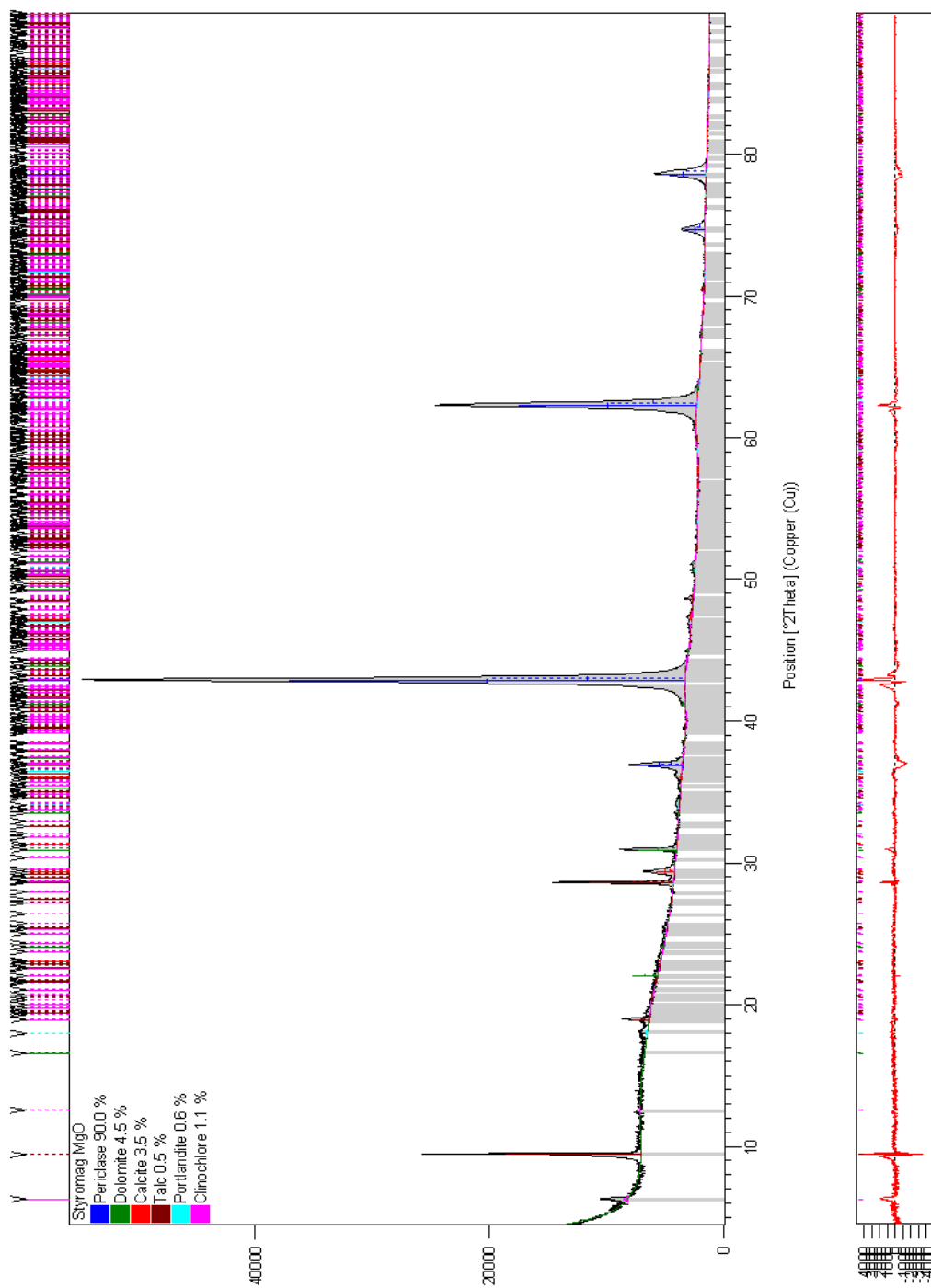
Příloha 5: TG/DTA křivka reaktivní aluminu Nabalox NO 625



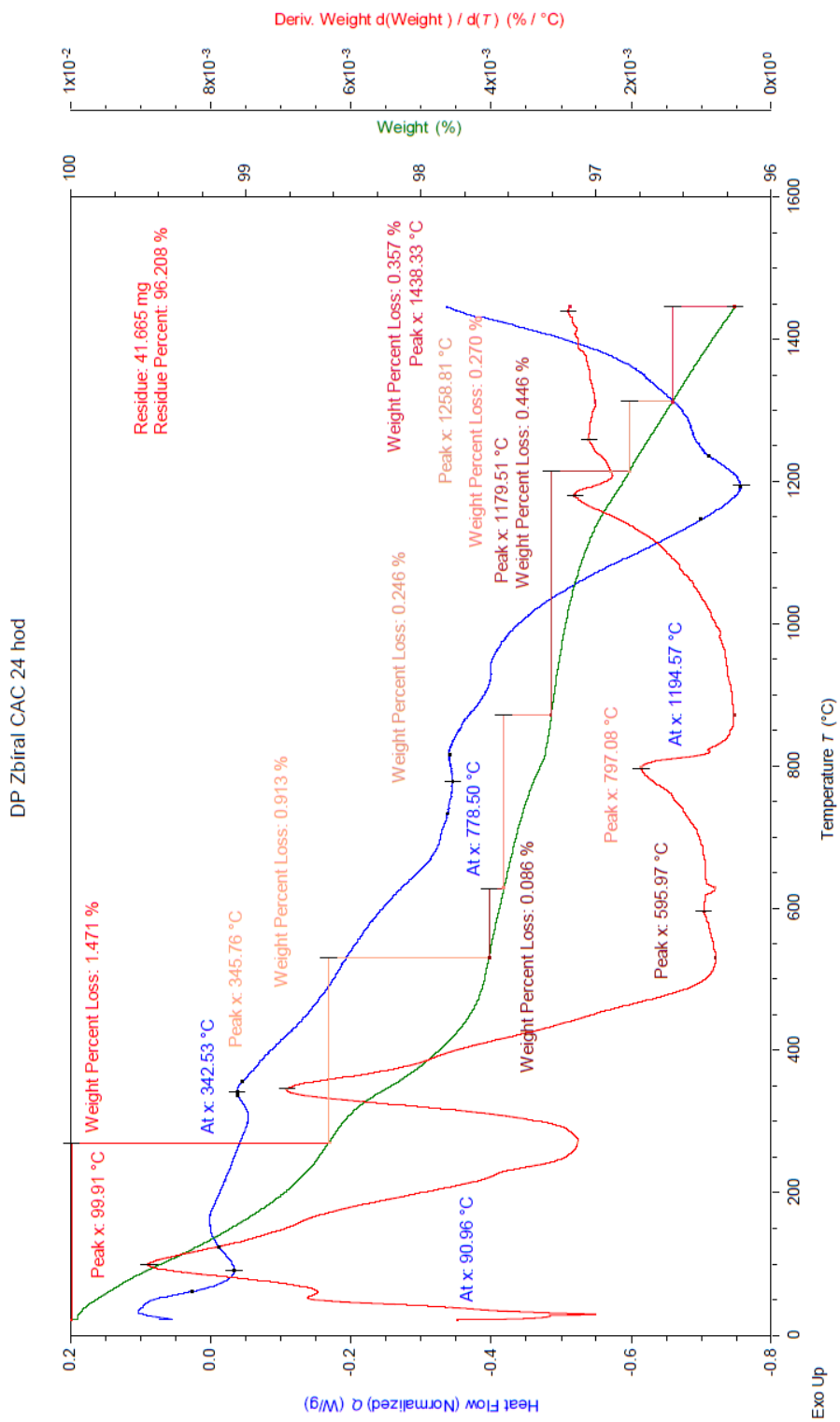
Příloha 6: XRD difraktogram reaktivní aluminu Nabalox NO 625



Príloha 7: TG/DTA křivka gelačného činidla Styromag

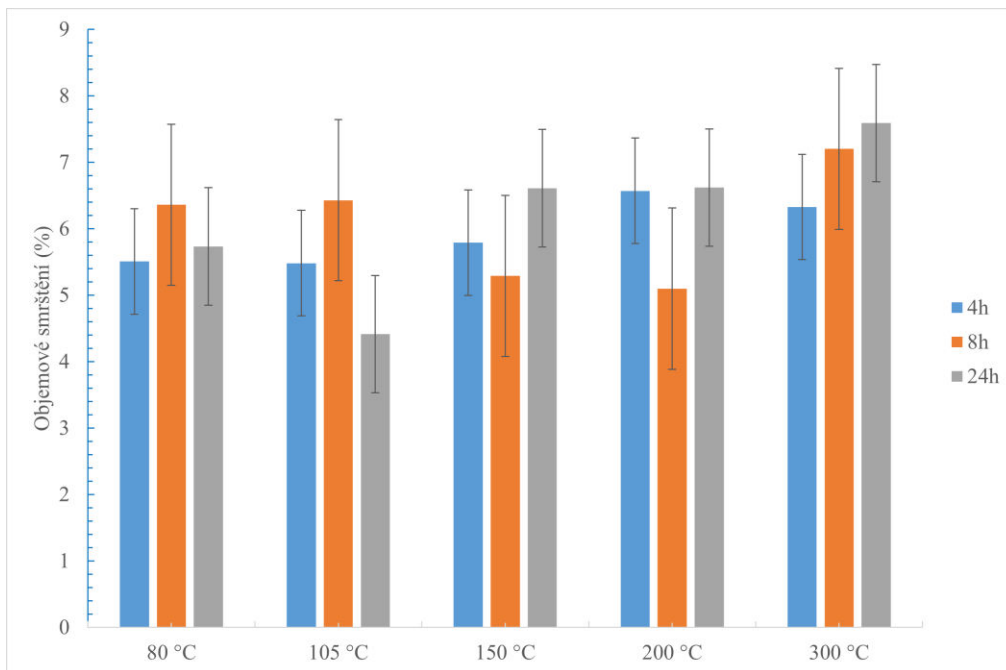


Příloha 8: XRD difraktogram gelačného činidla Styromag

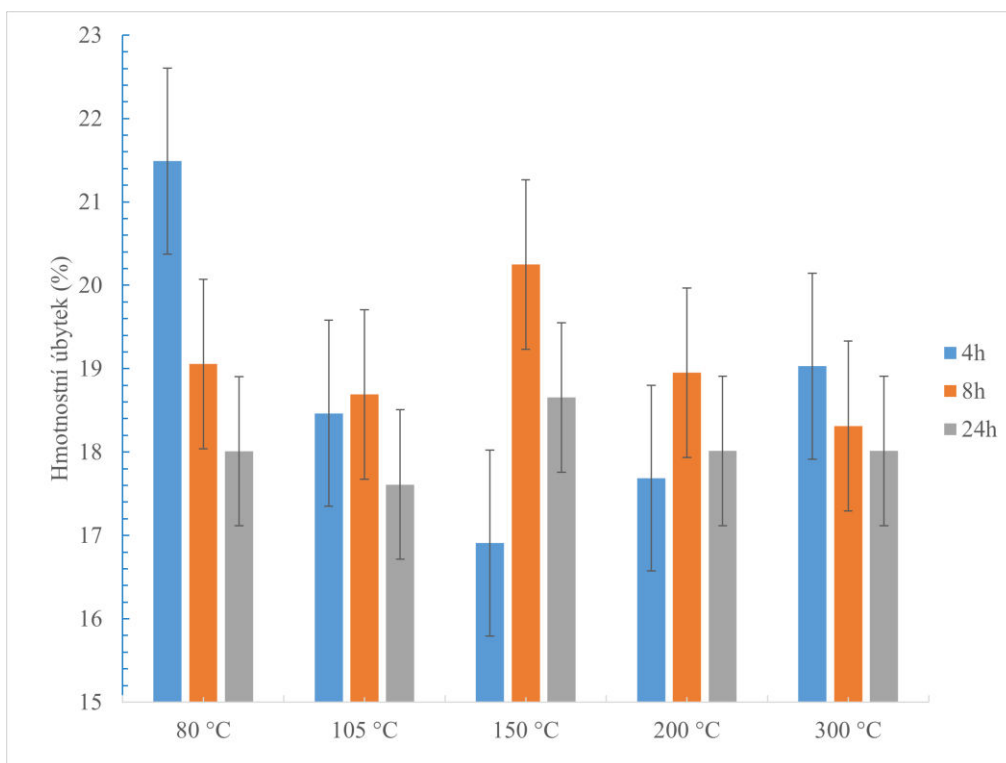


Příloha 9: TG/DTA analýza hlinitanového cementu po 24 h zrání

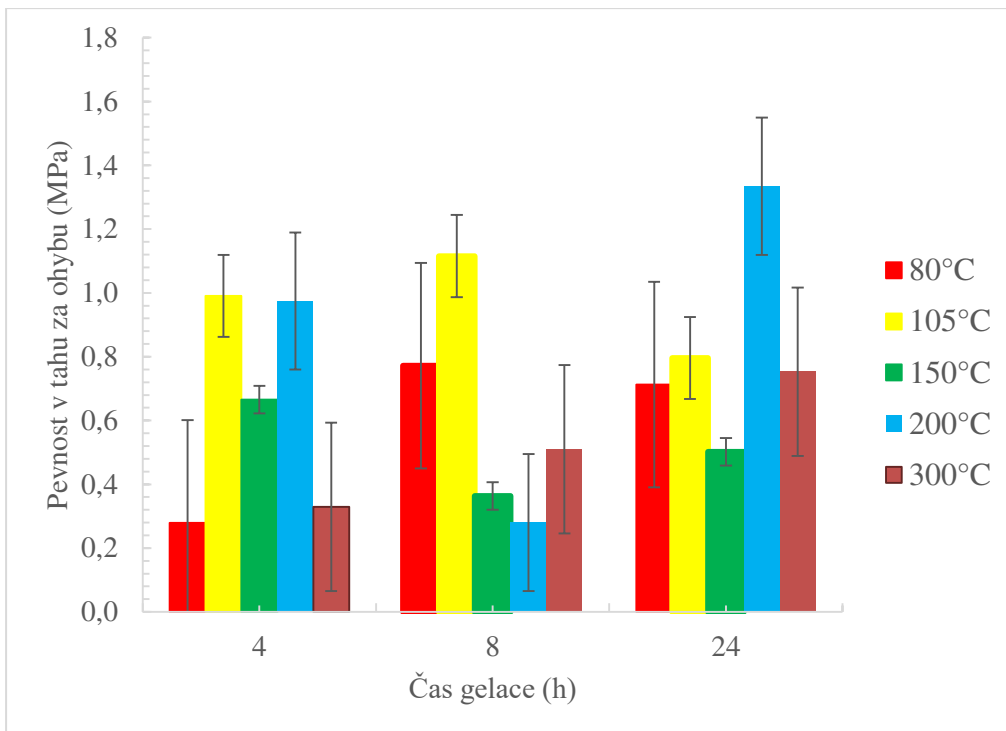




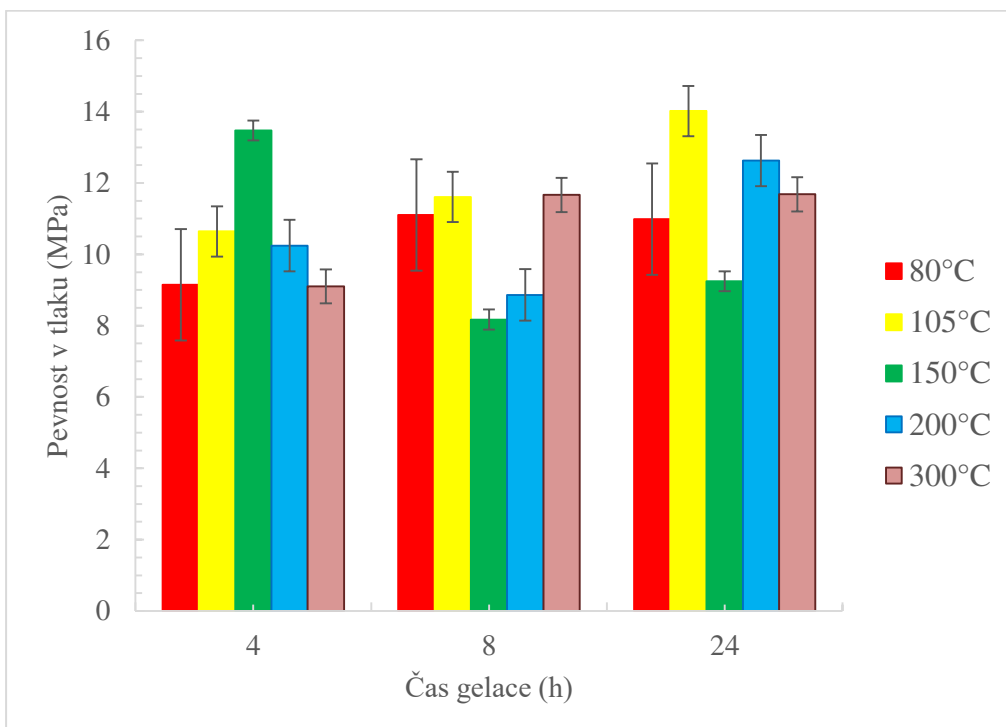
Příloha 10: Závislost objemového smrštění po vysušení na teplotě sušení a době gelace pro modelové směsi na bázi SiO<sub>2</sub>



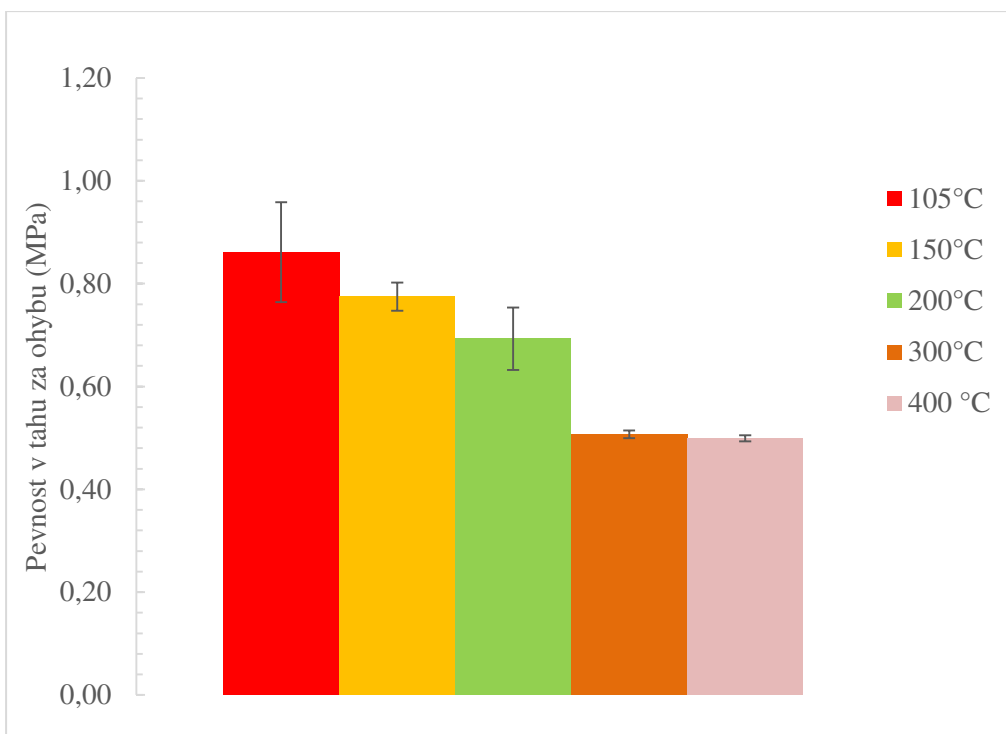
Příloha 11: Závislost hmotnostního úbytku po vysušení na teplotě sušení a době gelace pro modelové směsi na bázi SiO<sub>2</sub>



Příloha 12: Graf závislosti pevnosti v tahu za ohybu na teplotě sušení pro vysušené vzorky modelové směsi



Příloha 13: Graf závislosti pevnosti v tlaku na teplotě sušení pro vysušené vzorky modelové směsi směsi



Příloha 14: Graf závislosti pevnosti v tahu za ohybu na teplotě sušení pro vysušené vzorky reálné směsi



Příloha 15: Graf závislosti pevnosti v tlaku na teplotě sušení pro vysušené vzorky reálné směsi