



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A DÍLCŮ

INSTITUTE OF TECHNOLOGI OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS

MINERALOGICKÉ SLOŽENÍ DINASU

THE MINERALOGICAL COMPOSITION OF SILICA BRICKS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

DUŠAN POSPÍŠIL

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. LENKA NEVŘIVOVÁ, Ph.D.

BRNO 2018



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	B3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Bakalářský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607R020 Stavebně materiálové inženýrství
Pracoviště	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student	Dušan Pospíšil
Název	Mineralogické složení dinasu
Vedoucí práce	Ing. Lenka Nevřivová, Ph.D.
Datum zadání	30. 11. 2017
Datum odevzdání	25. 5. 2018

V Brně dne 30. 11. 2017

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

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

PODKLADY A LITERATURA

1. SAŠEK Ladislav a BARTUŠKA Miloslav. Laboratorní metody v oboru silikátů, Nakladatelství technické literatury Praha, 1981, 319 s. ISBN 04-824-81.
 2. ROUTHKA Gerald und WUTHNOW Hartmut. Handbook of Refractory Materials. 347 s. Germany 2012, ISBN 978-3-8027-3162-4.
 3. STAROŇ Jozef, TOMŠŮ František. Žiaruvzdorné materiály: výroba, vlastnosti, použití, Alfa, 1992, 400 s. ISBN 80-05010230
 4. TOMŠŮ František, ČERMÁK Anton. Šamot a dinas: suroviny, výroba, použití, SVTL Bratislava 1964
 5. FEDRZEL R., Výpal dinasových výrobků a vznik tridymitu, Diplomová práce. VUT v Brně. 1987
 6. NEVŘIVOVÁ Lenka. Studium mikrostruktury žárovzdorných materiálů. Disertační práce. VUT v Brně. 152 s. 2005.
 7. NEVŘIVOVÁ, L.; KOTOUČEK, M.; LANG, K. Czech Silica Bricks – History, Present Time And Future. In Refra Hitherm. Praha. 2014. p. 73 - 81. ISBN 978-80-02-02529-0.
 8. LACH, LANG, NOVOTNÝ: Některé poznatky o zahraničních výrobcích dinasů; Konference Nové žárovzdorné materiály a pomocné prostředky; Blansko 1984; IV 1-3
 9. LACH, LANG, NOVOTNÝ: Fázové složení mikrostruktury některých našich a zahraničních dinasových výrobků; Stavivo 64; 1986; 343 - 352
 10. BRUNK F., Silica bricks for modern coke oven batteries, Cokemaking International, 2/2000, str.37-40
 11. VELFL B., LACH V., Dilatační křemenců, VI Silichem, Brno, 1984, str. 206-208.
- internetové zdroje: quartzpage.de, webminerals.com, ruff.info
České a zahraniční normy, dostupné odborné časopisy

ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ

Křemičitý žárovzdorný materiál, dinas, obsahuje až 99% SiO₂. Je využíván v hutním, koksárenském a sklářském průmyslu. Současný vývoj hutného dinasů je zaměřen na zvyšování jeho užitných vlastností a prodloužení jeho trvanlivosti v konstrukcích tepelných agregátů. Životnost a trvanlivost dinasů je ovlivněna také jeho mineralogickým složením.

Práce má za úkol ve své teoretické části charakterizovat hutný dinas a přehledně zpracovat dosavadní znalosti týkající se mineralogického složení dinasů a chování SiO₂ v žáru. Podrobně bude popsáno dilatační chování dinasů za zvýšených teplot a faktory, které dilataci dinasů ovlivňují.

V praktické části práce, bude na konkrétní receptuře pro výrobu dinasů posouzen vliv výpalu na mineralogické složení dinasů a na jeho dilataci za zvýšených teplot.

Doporučený rozsah práce 60 stran.

STRUKTURA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

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

Ing. Lenka Nevřivová, Ph.D.

Vedoucí bakalářské práce

Abstrakt

Bakalářská práce se zabývá mineralogickým složením hutného dinasu. Dinas je křemičitý žáruvzdorný materiál obsahující až 99 % oxidu křemičitého, který je používán hlavně pro výstavbu koksárenských baterií, sklářských pecí a ohřivačů vysokopecního větru. Hlavní důraz u dinasu je kladen na obsah krystalických fází, kterými jsou zbytkový nepřeměněný křemen, tridymit, cristobalit a skelná fáze. Tyto fáze nejvýrazněji ovlivňují výsledné vlastnosti dinasu. Hlavním cílem této bakalářské práce je zhodnocení vlivu výpalu na mineralogické složení dinasu a na jeho dilataci za zvýšených teplot.

Klíčová slova

Dinas, oxid křemičitý, rentgenová difrakční analýza, kontrakčně dilatační termická analýza

Abstract

This Bachelor's thesis deals with the mineralogical composition of dense silica bricks. Silica bricks is a siliceous refractory material that contains up to 99% of silicon dioxide, which is used mainly for the construction of coke oven batteries, glass furnaces and heaters of blast-furnace wind. The main emphasis in case of silica bricks is put on the content of crystalline phases, which are the residual untransform quartz, tridymite, cristobalit and glass phase. These stages affect the resulting properties of dinas substantially. The main goal of this Bachelor's thesis is to evaluate the impact of firing on the mineralogical composition of silica bricks and to its dilation at elevated temperatures.

Keywords

Silica bricks, silicon dioxide, X-ray diffraction analysis, contraction dilatation thermal analysis

Bibliografická citace VŠKP

Dušan Pospíšil *Mineralogické složení dinasů*. Brno, 2018. 68 str. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Lenka Nevřivová, Ph. D.

Prohlášení:

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

V Brně dne 25. května 2018

.....
podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucí bakalářské práce Ing. Lence Nevřivové, Ph. D. za její čas, odbornou pomoc a připomínky k vytvoření mé bakalářské práce.

V Brně dne 25. května 2018

.....
podpis autora

Obsah

Seznam ilustrací:.....	7
Seznam tabulek:.....	9
1 Úvod.....	10
2 Dinas.....	11
2.1 Suroviny pro výrobu dinasu	11
2.2 Výroba dinasu	15
2.2.1 Příprava surovinové směsi.....	16
2.2.2 Vytváření.....	16
2.2.3 Sušení.....	16
2.2.4 Výpal.....	17
2.2.5 Chlazení.....	20
2.3 Použití dinasu	21
2.3.1 Koksárenský dinas	22
2.3.2 Sklářský dinas	23
2.3.3 Tepelně izolační dinas.....	24
2.3.4 Dinasové malty.....	24
2.3.5 Ohříváče vysokopevního větru.....	25
3 Oxid křemičitý – SiO ₂	26
3.1 Přeměny SiO ₂	27
3.1.1 Modifikace křemene	30
3.1.2 Objemové změny při polymorfních přeměnách SiO ₂	33
4 Vlastnosti dinasových materiálů.....	34
4.1 Metody pro stanovení mineralogického složení.....	34
4.2 Metody používané pro stanovení dilatačních změn	38
4.3 Metody pro stanovení žárových vlastností.....	41

5	Praktická část.....	43
5.1	Metodika prováděných zkoušek.....	43
5.2	Suroviny	47
5.3	Příprava zkušebních vzorků	48
5.4	Výsledky a vyhodnocení	49
6	Závěr.....	59
	Literatura:.....	61
	Přílohy.....	64

Seznam ilustrací

Obrázek 1: Charakteristická pálící křivka [12].....	17
Obrázek 2: Vozokomorová pec a tunelová pec [2].....	18
Obrázek 3: Změna fázového složení dinasu při opakovaných výpalech [13].....	19
Obrázek 4: Diagram p-T polymorfních modifikací SiO ₂ [32].....	21
Obrázek 5: Koksárenská baterie a ukázka výstavby [24, 25]	22
Obrázek 6: Sklářská pec - ukázka vyzdívky [26]	23
Obrázek 7: Vanová pec [2].....	24
Obrázek 8: Ohříváče větru (číslo 1, 2 použití materiálu dinas)[21]	25
Obrázek 9: Přeměny SiO ₂ [7]	27
Obrázek 10: Přeměny křemene v závislosti na teplotě [2]	29
Obrázek 11: Strukturní schéma přeměn modifikací SiO ₂ [22]	30
Obrázek 12: β – Křemen (zvětšení 400x) [27].....	30
Obrázek 13: Schéma M, S tridymit [13]; γ – tridymit [28]	31
Obrázek 14: β – cristobalit [29].....	32
Obrázek 15: Křivky délkových změn pro modifikace SiO ₂ [13].....	33
Obrázek 16: Difrakce XRD na systému rovnoběžných strukturních rovin [5]	35
Obrázek 17: Uspořádání práškové rentgenové difrakční analýzy [5].....	36
Obrázek 18: Konstrukční uspořádání dilatometru [30].....	39
Obrázek 19: Přístroj pro stanovení DKTA [30].....	40
Obrázek 20: a) umístění a sklon žároměrek, b) uhnutí žároměrek [22]	41
Obrázek 21: Deformační průběhy žárovzdorných materiálů. 1-šamot, 2-silimanit, 3- chrommagnezit, 4-sklářský dinas, 5-koksárenský dinas, 6-magnezitochrom [19]	42
Obrázek 22: Ukázka zkoušky pevnosti v tlaku za studena.....	45
Obrázek 23: Michaelisův přístroj.....	46
Obrázek 24: Teplota výpalu a délka výpalu zkušebních vzorků	48
Obrázek 25: Závislost délkových změn na objemové hmotnosti po výpalu	49
Obrázek 26: Porovnání objemových hmotností	50
Obrázek 27: Závislost průměrné objemové hmotnosti po výpalu na teplotě výpalu	51
Obrázek 28: Závislost zdánlivé hustoty na teplotě výpalu	51
Obrázek 29: Závislost pevnosti v tlaku na teplotě výpalu.....	52
Obrázek 30: Difraktogram zkušebních vzorků 1 425/240 a 1 190/53	53

Obrázek 31: Difraktogram zkušebních vzorků 1 450/80 a 1 395/240	54
Obrázek 32: Závislost obsahu minerálů na teplotě výpalu.....	55
Obrázek 33: Průběh délkových změn v závislosti na teplotě (a, b)	56
Obrázek 34: Detail délkových změn do 900 °C	57
Obrázek 35: Vzorek 1 420/80	58

Seznam tabulek

Tabulka 1: Doba výpalů a chlazení dinasů v různých pecích [12].....	21
Tabulka 2: Vlastnosti teplotních modifikací SiO ₂ [13].....	26
Tabulka 3: Polymorfnní přeměny křemene [13]	33
Tabulka 4: Průměrné uváděné základní vlastnosti dinasů [19]	42
Tabulka 5: Hodnoty zkoumaných minerálů	47
Tabulka 6: Procentuální složení receptury.....	47
Tabulka 7: Údaje o zkušebních vzorcích.....	48
Tabulka 8: Základní zkoušené vlastnosti	49
Tabulka 9: Zastoupení jednotlivých modifikačních fází křemene ve vzorcích.....	55

1 Úvod

Žáruvzdorné materiály mají velký význam v řadě technických odvětvích průmyslu, kde dochází ke kontaktu materiálu s vysokými teplotami. Například koksárenský, hutnický, sklářský, cementářský a vápenický průmysl. Žáruvzdorné výrobky dělíme do dvou skupin na tvarové a netvarové výrobky.

Bakalářská práce se zabývá tvarovým žáruvzdorným materiálem zvaným dinas, jedná se o křemičitý žáruvzdorný materiál s obsahem SiO_2 až 99 %. Jeho hlavní využití je na výstavbu koksárenských baterií a pro konstrukce ohřívačů větrů v hutnickém průmyslu. Hlavní vliv na životnost dinasu má mineralogické složení, hlavně při zvýšených teplotách. Další faktor ovlivňující životnost dinasu za zvýšených teplot je dilatace dinasu, která je závislá na mineralogickém složení. Předností dinasu je jeho vysoká únosnost v žáru a vysoká mechanická odolnost. Zároveň však má nedostatečnou objemovou stálost při změně teplot pod $600\text{ }^\circ\text{C}$, změny teplot v intervalu do $600\text{ }^\circ\text{C}$ způsobují praskání dinasu.

V teoretické části bakalářské práce je popsána charakteristika, použití a vlastnosti dinasu. Dalším důležitým cílem práce je popsat chování SiO_2 v žáru. A dále popsat metody ke stanovení mineralogického složení.

V praktické části je posuzován vliv výpalu na mineralogické složení dinasu, zvolená receptura je vypalována v různých pecích na různé teploty s rozdílnou izotermickou výdrží. Dále je zkoumán vliv dilatace (změny rozměrů) při zvýšených teplotách dinasu, dilatace je velmi důležitá vlastnost ovlivňující životnost dinasových vyzdívek např. koksárenských baterií.

2 Dinas

Dinas je žáruvzdorný materiál obsahující nejméně 93 % SiO_2 (kvalitnější druhy 96–98 %), převážně obsahuje β -cristobalit a γ -tridymit a malé množství nepřeměněného β -křemene. Dalšími složkami jsou křemenné písky, vápno, plastifikátory, mineralizátory a dinasový zlom. Při výrobě je nutné dodržovat přesnou granulometrii.

Dinas má vysokou únosnost v žáru (až 1 700 °C), jeho předností je vysoká odolnost proti kyselým taveninám, nedostatkem je pak jeho malá odolnost proti změnám teploty pod 600 °C. Ve vyzdívkách s výkyvy teplot mezi 0 a 600 °C se dinas nedá použít, protože popraská, a to z důvodu velké teplotní roztažnosti způsobené strukturálními přeměnami. [1]

Z historického hlediska není dinas moc starým žáruvzdorným materiálem. Vynález dinasu byl patentován v r. 1822 v Anglii, v r. 1880 byla zahájena jeho výroba v Německu i v českých zemích, v r. 1881 ve Francii a teprve v r. 1882 v zemi zrodu – Anglii. V roce 1899 byla z dinasu postavena první koksárenská pec. [9] V dnešní době se dinas vyrábí na území České republiky pouze ve společnosti P-D Refractories CZ v závodě Dinaska Svitavy.

Použití dinasu je široké a jeho vývojové počátky sahají do konce předminulého století. Výborné vlastnosti čistých křemičitých písků byly známy již dříve, a proto byly hledány cesty k vytvoření materiálu, v němž by oxid křemičitý byl naprosto převládající složkou. Dinas dostal svůj název podle města v jižním Walesu, kde se prvně těžila surovina pro jeho výrobu. [2]

2.1 Suroviny pro výrobu dinasu

Pro výrobu dinasu jsou hlavní surovinou křemence, které patří mezi nejvýznamnější zdroj SiO_2 . Mezi další suroviny přidávané do receptury dinasu jsou křemenné písky, dinasový zlom a křemenné sklo. Jako pojivo je přidáván oxid vápenatý a mezi přísady řadíme plastifikátory a mineralizátory.

Hlavními požadavky na základní surovinu, tj. křemence, je vhodné chemické složení, které je zárukou vysoké žáruvzdornosti, a vhodná rychlost přeměny křemene v cristobalit a tridymit. Pokud jde o chemické složení, je přítomnost určitého množství doprovodných nečistot nevyhnutelná a z hlediska přeměny i vítaná. Výhodné jsou ty

látky, které působí jako mineralizátory přeměny křemene (např. CaO a oxidy Fe). Nevítané jsou ty, které tvoří s SiO₂ velké množství taveniny, především Al₂O₃. [13]

K zaručení vysoké kvality dinasů musí být obsah max. Al₂O₃ 0,6 % pro ocelářský dinas a 1,3 % pro koksárenský dinas.

Základní rozdělení surovin pro výrobu je následující:

- Ostřiva – křemence, křemenné písky, dinasový zlom, křemenné sklo
- Pojiva – vápno
- Přísady – plastifikátory, mineralizátory

Křemence

Převážně biochemické křemité sedimenty jsou neklastické horniny, které se skládají zpravidla z více než 96 % SiO₂. Vznikly buď přímo chemickým vysrážením, nebo nahromaděním opálových schránek mikroorganismů. Mají různé názvy, např. křemenec, bulžník, pazourek, limnokvarcit. [11] Skládají se z pevné křemenné horniny. Hornina obsahuje krystaly SiO₂ a ty jsou zpevněné horotvornými tlaky a křemičitým tmelem. Křemence mohou obsahovat nejvýše 1 % Al₂O₃, další příměsi např. živce, muskovit a sloučeniny železa obsahovat nesmí.

Význam má také vnější vzhled křemenců, protože se podle něho surovina při těžbě v ložiskách třídí. Při prohlídce ložiska a při odebrání vzorků křemence se sleduje vnější vzhled, jejich barva, rozměry a povrchové nečistoty. [11]

Pórovitost křemenců se pohybuje od 1 % až do 12 %. Podle pórovitosti rozdělujeme křemence na velmi hutné (do 1,2 %), hutné (1,2–4 %), pórovité (4–10 %) a velmi pórovité (nad 10 %). [2] Křemence vzniklé prokřemeněním pískovců jsou křemence krystalické, křemence vzniklé prokřemeněním slínovců jsou tmelové nebo amorfní dinasové křemence. [3]

Křemen krystalizuje v šesterečné soustavě, o teplotě 1 470 °C na cristobalit a o teplotě 870 °C na tridymit. Podle mikrostruktury lze určit, zda se jedná o tmelové křemence nebo krystalické.

Rychlost přeměny křemence závisí hlavně na dvou parametrech: [13]

- 1) Na velikosti částic křemence, neboť přeměna postupuje od povrchu dovnitř zrn.
- 2) Na množství, druhu a stupni rozptýlení nečistot, jež působí jako mineralizátory.

Podle množství tmelu a zrnitosti rozdělujeme křemence na dva základní druhy:

- tmelové křemence
- krystalické křemence

Rozdělení do těchto dvou skupin má význam na mikrostrukturu výsledné směsi pro výrobu dinasů.

Tmelové křemence – nejkvalitnější křemence, jsou složené z krystalů velikosti 0,04 mm až 0,6 mm. Krystaly jsou spojené tmelem, který obsahuje 30 % až 80 % křemenné hmoty. Průběh přeměny je velice rychlý. Výhodou je, že při výpalu jsou málo náchylné na praskání.

Pro výrobu jsou nejvhodnější, skládají se z polydisperzních zrn křemene spojených amorfním křemičitým tmelem. Jejich zásoby jsou již u nás téměř vyčerpány. [13]

Krystalické křemence – udržují hutnou strukturu i po výpalu, přeměna ale probíhá pomaleji než u tmelových křemenců. Krystalické křemence se skládají z velkých zrn stejnorodě uspořádaných. Provádí se jemné mletí a s přidavkem železitých mineralizátorů dochází ke zmenšení, nakypření a rychlejší přeměně. Potom je výlisek odolnější vůči trhlinám než výlisek z tmelových křemenců.

Křemenné písky

Obsah v surovině maximálně 30 %. Z důvodu velkých objemových změn při výpalu se používá frakce pod 0,5 mm, s minimálním obsahem Al_2O_3 . Křemenné písky se využívají kvůli nedostatku křemenců.

Dinasový zlom

Vzniká při výrobě dinasových výrobků. Pomletý dinasový zlom se přidává pro zvýšení odolnosti vůči praskání při výpalu. Poté ale dochází ke zvýšení pórovitosti a zároveň ke snížení žárovzdornosti. Dinasový zlom je vhodný pouze pro koksárenské baterie a velkoformátové bloky.

Křemenné sklo

Je vyrobené z čistého oxidu křemičitého 99,5 %. Má nízkou teplotní dilataci, nízký teplotní koeficient roztažnosti. Při teplotě nad 1 150 °C dochází ke krystalizaci cristobalitu, který začíná ztrácet svoje vlastnosti jako např. nízký koeficient teplotní roztažnosti.

Vápno

Oxid vápenatý tvoří pojivo, které sjednocuje zrna křemence při vytváření, dodává výrobkům manipulační pevnost před výpalem. Vápno napomáhá při výpalu k urychlení přeměny křemene. V dnešní době se používá spíše hydroxid vápenatý ve formě prášku vápenný hydrát, dříve se používalo vápenné mléko.

Při výpalu dále působí jako mineralizátor a napomáhá tvorbě tridymitu. Používá se v množství maximálně do 3 % CaO na hmotnost výrobku. [2] Oxid vápenatý je všeobecně používaná slinovací a mineralizační přísada, v malém množství bez škodlivého vlivu na žáruvzdornost. [13]

Plastifikátory

Sulfitový louh je organická látka, která vzniká při výrobě sulfitové celulózy. Používá se jako přísada do vápenného hydrátu a plní funkci ztekucovadla. Dodává vylisku v syrovém stavu pevnost a zlepšuje tvářecí vlastnosti.

Používají se průmyslové plastifikátory na bázi polykarboxylátetherů, přísada obsahuje kromě hlavního řetězce molekul celou řadu řetězců bočních a právě tyto boční řetězce zajišťují ztekucující účinek a prodloužený dispergační efekt s redukcí dávkované záměsové vody. [4]

Mineralizátory

Mineralizátory se přidávají z důvodu urychlení přeměny křemene na tridymit. Množství tridymitu závisí na velikosti částic křemene a na rychlosti výpalu a množství přidaného mineralizátoru. Nejběžnější mineralizátor je oxid vápenatý a oxidy železa. Vápno je silný mineralizátor, který při sušení a výpalu vystupuje na povrch vylisku a způsobuje výkvěty a vytaveniny.

Za nepřítomnosti mineralizátoru probíhá „suchá“ přeměna, která je provázena značným zvětšením objemu a zkeypřením dinasu. [12]

Kationty Na^+ jsou nejúčinnější mineralizátory kvůli vzestupu tridymitu. Při vypalování v peci mají intenzivnější účinky a navíc pozitivní účinky byly prokázány dvouvalentními kationty, jako například Ca^{2+} . Tři a čtyři valentní kationty působí už negativně. Například při použití Al_2O_3 nebyl při spalování v tunelových pecích zaznamenán žádný tridymit. [34]

Minoritní složky (škodliviny)

Jako minoritní mineralogické složky dinas obsahuje fayalit ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$) a wollastonit ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), ale tyto jsou identifikovány jen lokálně, většinou tehdy, když nebylo dosaženo homogenity vytvářecí hmoty. [11] Podle chemické stránky jsou škodlivé hlavně Al_2O_3 , TiO_2 , K_2O a Na_2O . Někdy se stává, že se považuje za minoritní složku i CaO a Fe_2O_3 , protože spolu s alkáliemi mohou tvořit difúzní transport škodlivých látek.

2.2 Výroba dinasu

Jako první krok při výrobě dinasu je namíchání surovinové směsi (polosuchá směs), formování výrobku, ruční nebo strojové, sušení, výpal a chlazení. U procesu sušení je třeba brát velký důraz na kvalitní vysušení, aby nedocházelo ke vzniku trhlin. Výpal by měl být proveden podle vhodné pálící křivky.

Je třeba zajistit trvalé sledování kvalitativních parametrů od zadání přes výrobu až po užití dinasového materiálu, pro vývoj nových materiálů je nezbytné sledovat nové trendy a potřeby kladené na pecní agregáty v celosvětovém měřítku. [2]

Hlavní body technologického procesu:

- Příprava surovin (drcení a mletí surovin)
- Příprava surovinové směsi (homogenizace)
- Vytváření
- Sušení
- Výpal
- Chlazení
- Skladování

2.2.1 Příprava surovinové směsi

Surovinové směsi se připravují s cílem zajistit příznivou hutnost výlisků s nízkou pórovitostí výrobků. Surovina se homogenizuje v kolových mísičích. Mísení se provádí z předem určených surovin v daném odzkoušeném poměru

Obvykle se používá několik druhů surovin, aby se jejich vlastnosti navzájem korigovaly. Při běžném výrobním postupu se suroviny mísí za přídavku vápenného hydrátu (v množství odpovídajícím asi 3 % CaO) a sulfitového louhu, který směsi dodává pevnost za syrova a zlepšuje i její tvarovací vlastnosti. [13]

Vlhkost směsi pro lisování bývá obvykle 4 až 6 %. Z křivky zrnitosti vyplývá pórovitost, ta má vliv na výslednou kvalitu dinasu. V syrovém stavu je snaha o docílení co nejnižší pórovitosti, což vede k vyšší objemové hmotnosti po výpalu.

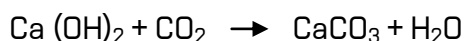
2.2.2 Vytváření

Tvarovky se lisují tlaky 30 až 50 MPa v lisech hydraulických, frikčních a nárazových vibračních při vlhkosti 4 % až 6 %. [7] Výlisky tloušťky pod 100 mm se lisují dvěma údery, výlisky nad 100 mm se lisují třemi údery. Nejdokonalejším typem strojů pro lisování dinasu se jeví vibrační lisy. [2]

Další způsob je ruční vibrolisování do dřevěných forem, provádí se u speciálních tvarů výrobku, a které se vyrábí v malém počtu a bylo by neekonomické investovat do drahé ocelové formy.

2.2.3 Sušení

Sušením se odstraňuje z výlisků vlhkost a získávají mechanickou pevnost potřebnou pro manipulaci při rovnání na pecní vozy. Při sušení dochází k úbytku vody a zvyšuje se pevnost na výlisku, kde dochází ke krystalizaci Ca(OH)₂.



Sušení vylisovaných výrobků probíhá v tunelových nebo komorových sušárnách. V dnešní době se sušení provádí většinou pouze v přehřívacím pásmu tunelové pece z důvodu velkého snížení pracovní vlhkosti výlisku. Teplota sušení se udává v intervalu 200–250 °C. Vysušený dinasový výlisek by měl mít max. 1 až 1,5 % vody.

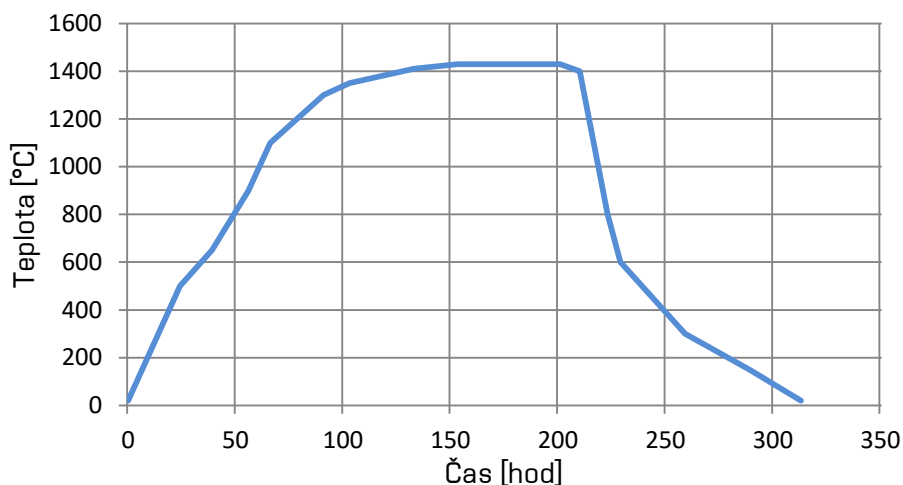
2.2.4 Výpal

Klíčovým úsekem technologie dinasu je výpal vylisku. Specifické průběhy polymorfních přeměn křemene a s nimi související změny objemu nedovolují ustálit univerzální režim platný pro každý druh křemence. Stanoví se pro každou surovinu po vykonání technologických provozních zkoušek. [7] Jakost vyrobeného dinasu závisí na vlastnostech suroviny a její schopnosti k přeměnám, na stupni mletí, postupu lisování, množství a druhu přísad a na palicí křivce. [12] V kritických oblastech musí být zachován pomalý vzestup i pokles teploty. Kromě toho je nutná i dosti dlouhá výdrž při maximální teplotě, aby se většina objemových změn uskutečnila již při výpalu a nikoli až při použití výrobků. [13]

Výpal se provádí v tunelových pecích, rychlost výpalu se řídí posunem vozů a délkou tunelové pece. Druhým způsobem může být vozokomorová pec. Teplota výpalu je maximálně 1450 °C a vypalovací cyklus trvá 160 až 330 hodin. Pro každý výpal se určuje vypalovací křivka, která je vždy různá podle složení směsi a typu pece pro výpal.

Při výpalu probíhají tyto nejdůležitější pochody:

1. Reakce mezi SiO_2 a CaO , tvorba metakřemičitanu vápenatého, který s metasilikátem železnatým dává tuhý roztok. Při dostatečně vysokých teplotách se tvoří tavenina bohatá na SiO_2 .
2. Přímé polymorfní přeměny křemene v tridymit a cristobalit.
3. Nárůst dinasového vylisku vlivem polymorfních přeměn křemene.
4. Změny mechanické pevnosti dinasu. [2]



Obrázek 1: Charakteristická pálící křivka [12]

Ukázky typů pecí



Obrázek 2: Vozokomorová pec a tunelová pec [2]

Důležité procesy při vypalování dinasů

Tridymit krystalizuje z taveniny, která má velký obsah SiO_2 , ta vzniká za vysokých teplot. Ke vzniku metakřemičitanu vápenatého dochází reakcí SiO_2 a CaO a sloučením s metasilikátem železnatým, vzniká tuhý roztok. Křemen se mění při polymorfních přeměnách na cristobalit a tridymit, důsledkem polymorfních reakcí dochází k objemovým změnám dinasového výlisku. Při výpalu dinasů se snižuje nebo zvyšuje jeho mechanická pevnost.

Na začátku výpalu obsahuje výlisek $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a malé množství hydrosilikátu vápničku, který vzniká při mletí suroviny v kolovém mlýně. Při postupném zvyšování teploty výpalu dochází ke ztrátě zbytkové vody, která zůstala ve výlisku po sušení. Potom dochází ke ztrátě vody z hydroxidu vápenatého, to je zapříčiněno rozkladem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ při teplotě zhruba $450\text{ }^\circ\text{C}$. Tento děj probíhá až do teploty $550\text{ }^\circ\text{C}$, kde nastává úplný rozklad a dochází k celkové ztrátě vody z $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Při teplotě $573\text{ }^\circ\text{C}$ dochází k přeměně z β -křemene na α -křemen. Na povrchu zrn křemene se při teplotě 600 až $700\text{ }^\circ\text{C}$ vytvoří sloučeniny $\beta\text{-}2\text{ CaO}\cdot\text{SiO}_2$ a $3\text{ CaO}\cdot 2\text{ SiO}_2$, které zvyšují pevnost vypáleného výlisku. Po dalším zvýšení teploty na 815 až $840\text{ }^\circ\text{C}$ vytváří oxid křemičitý spolu s oxidem vápenatým sloučeniny $3\text{ CaO}\cdot 2\text{ SiO}_2$, $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, které opět navyšují pevnost. Nevratná přeměna křemene z tridymitu na metacristobalit při teplotě $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$ má velký vliv na skelnou fázi, která se při přeměně zvyšuje.

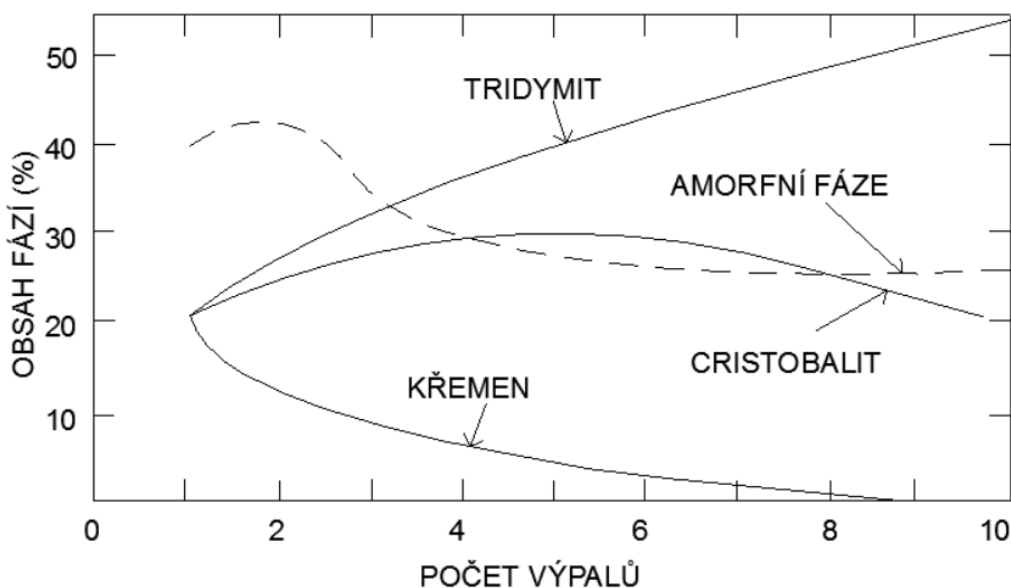
Vypálený dinas nabývá na objemu. Při zvýšení teploty na $1\ 300$ až $1\ 350\text{ }^\circ\text{C}$ dochází ke ztrátě mechanické pevnosti z důvodu velkého vnitřního pnutí a stoupá

množství tridymitu a cristobalitu. Při dalším zvýšení teploty musíme dát pozor na rychlost vzrůstající teploty a přeměnu křemene, který způsobuje trhliny ve výrobku. Výhodou pomalého zahřívání v tomto teplotním intervalu je, že se tvoří velké množství tridymitu a malé množství cristobalitu a to zabraňuje tvorbě trhlin. Při výpalu dinasu je nutné ponechat teplotu výpalu na maximální teplotě dostatečný čas pro zajištění vypálení celého vzorku.

Zajištění požadavků pro kvalitní výpal dinasu

- Dostatečně stejnoměrné zvyšování teploty, odpovídající přípustné rychlosti pálení dinasu v různých intervalech teplotní křivky
 - Slabé redukční plynné prostředí jak při zvyšování tak i při výdrž.
 - Výdrž po dosažení nejvyšší teploty přiměřená jakosti suroviny, druhu výrobku a požadavkům kladeným na dinas, zvláště pokud jde o jeho specifickou váhu.
- [12]

U dinasu může nastat změna fázového složení při provedení více výpalů na jednom zkušebním vzorku. Změnu obsahu fází ve vzorku můžeme pozorovat na obrázku 3 (podle Stollenwerkra), který je získaný z rentgenové analýzy.



Obrázek 3: Změna fázového složení dinasu při opakovaných výpalech [13]

S rostoucím počtem výpalů, a tedy i celkovou tepelnou expozicí, klesá obsah křemene, který se ve výrobku udržel jako pozůstatky hrubých částic. Zároveň se mění i množství

crystalitu, ale hlavně narůstá obsah tridymitu, který je v daném systému konečnou rovnovážnou fází pod 1 470 °C. [13]

Posouzení vlastností dinasových vyzdívek po 20 letech provozu.

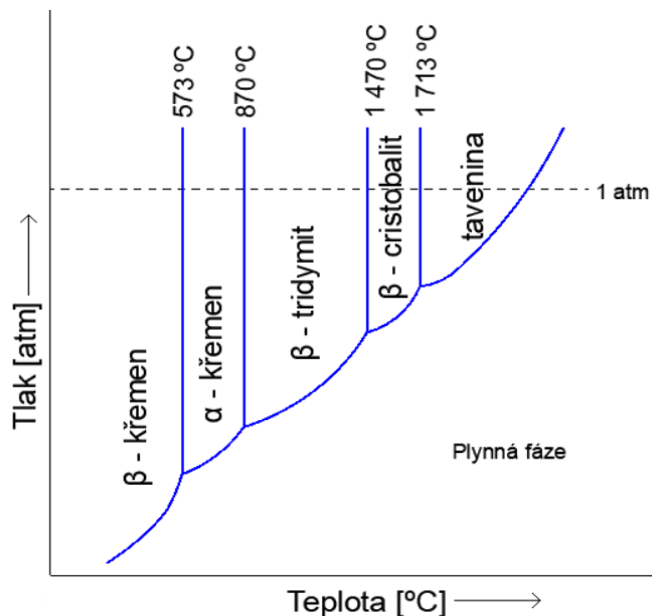
Výsledky měření ukazují, že v průběhu využívání došlo k výrazné přeměně krystalických fází dinasu ve prospěch tridymitu na úkor cristobalitu a zbytkového křemene. Ve všech vzorcích převažuje silně tridymit. Přítomnost zbytkového křemene je u všech vzorků ze strany topných kanálků téměř nulová nebo prakticky zanedbatelná. [35]

U vzorku odebraného z vrchní části koksárenské baterie byly zjištěny značné rozdíly mezi modifikačními fázemi SiO₂. To bylo zřejmě způsobeno použitím krystalických nebo hruběkrystalických křemenců. U těchto použitých křemenců je známa malá ochota k fázovým přeměnám křemene. Obsah zbytkové křemene ovlivňuje také doba použití v koksárenské baterii. Zvyšování obsahu tridymitu v průběhu provozu koksárenské baterie při obvyklých teplotách koksování je nejstálější modifikací SiO₂ a přeměna křemene i cristobalitu na tridymit je termicky aktivovaným dějem.

Pozorované obsahy zbytkového křemene přitom ukazují, že teploty, při kterých byla koksárenská baterie provozována, nebyly u vzorků použitého v horní vrstvě dostatečné a k úplné přeměně křemene nevedly ani po mnohaletém provozu. [35]

2.2.5 Chlazení

Při rychlém chlazení vypáleného dinasu mohou nastat praskliny, které vzniknou pnutím. Takový výrobek je zařazen do dinasového zlomu. Chlazení do teploty 600 °C může probíhat rychle, potom už musíme chladit pomaleji kvůli objemovým změnám doprovázející modifikační přeměny křemene. Při chlazení nastává smrštění při teplotě 500–600 °C z důvodu zbytku nepřeměnného křemene. U teploty 600–300 °C se musí dodržovat pomalá rychlost chlazení zhruba 10 °C/h. Další smrštění probíhá při teplotách v rozmezí 300–100 °C. Kde dochází k vratné přeměně $\alpha \rightarrow \beta$ cristobalit a u tridymit probíhá přeměna ve dvou stupních $\alpha \rightarrow \beta$, $\beta \rightarrow \gamma$. U teploty 300–100 °C probíhá chlazení rychlostí 5 °C/h.



Obrázek 4: Diagram p-T polymorfních modifikací SiO₂ [32]

Tabulka 1: Doba výpalů a chlazení dinasu v různých pecích [12]

Typ pece	Doba v hodinách		
	výpalu	chlazení	celkem
Komorová pec – periodická	180 – 240	120 – 180	300 – 420
Tunelová pec – kontinuální	55 – 74	65 – 86	120 – 160

2.3 Použití dinasu

Dinas rozdělujeme na hutný a izolační, hlavním rozdílem mezi těmito dvěma typy je objemová hmotnost. Hutný dinas má podstatně větší objemovou hmotnost než izolační dinas.

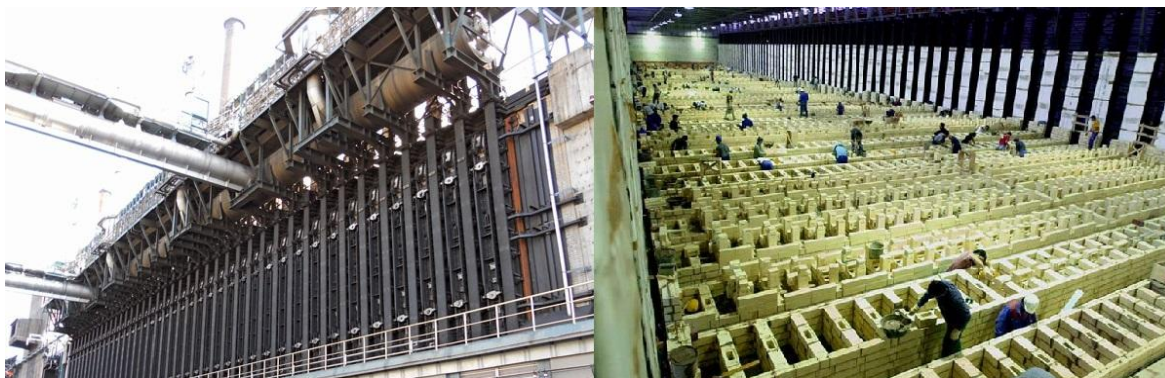
Pro koksárenský a sklářský průmysl se používá hutný dinas. Využívá se především pro koksárenské baterie (výroba koksu), ve sklářství vyzdívky pecí. Dříve se dinas používal pro hutnický průmysl, ale v dnešní době už opadá z důvodu používání nových technologií a tak se využívá zejména pro vysoké pece do ohřivačů větru. Izolační dinas je využíván pro tepelnou izolaci dinasových konstrukcí. Další využití pro dinasové malty, které slouží ke spojování dinasových výrobků.

2.3.1 Koksárenský dinas

Koksárenská baterie představuje největší komplex žáruvzdorného materiálu v hutnickém průmyslu. Na stavbu takového agregátu se spotřebuje i několik desítek tisíc tun žáruvzdorných výrobků čítajících i více než 1 000 tvarů. Okolo 60 % veškerého zdiva přitom představují dinasové tvarovky, které v provozních podmínkách rozhodujících částí baterie vykazují vysokou chemickou odolnost a mají pro ně i odpovídající termomechanické vlastnosti. Životnost těchto agregátů se pohybuje okolo 20 roků, jsou však známy i příklady baterií, které jsou v provozu více než 40 let. [9]

Existují tři základní technologie koksování. Téměř všechny baterie jsou multikomorové, dále jsou to baterie jednkomorové (v praxi se nerealizovalo) a posledním typem jsou v Americe používané koksárenské baterie typu non – recovery. [2]

Důležitým parametrem u použitých dinasových tvarovek je rozměrová stálost a objemová stálost tvarovek. Potom také musí dinas odolávat otěru při zavážení komory uhlím a poté při vyprazdňování baterie. Dinas uvnitř koksárenské baterie odolává vysokým teplotám, v rozmezí teplot 1 200 °C až 1 400 °C.



Obrázek 5: Koksárenská baterie a ukázka výstavby [24, 25]

Žáruvzdorná vyzdívka musí splňovat požadované parametry, aby nedocházelo k ovlivnění vlastností žáruvzdorného materiálu:

- objemová stálost při vysokých teplotách
- odolnost proti chemickým vlivům
- odolnost vůči velkým změnám teplot
- nízká pórovitost (pod 18 %)
- vysoká tepelná vodivost

2.3.2 Sklářský dinas

Sklářský dinas se používá pro vyzdívku sklářských pecí, především klenby pecí. Sklářské pece rozdělujeme na pánvové a vanové.

Konstrukční stabilitu sklářské klenby zajišťuje převážně dinasová vyzdívka (DSS, DOX), která odolává alkalickým parám a teplotám až do 1 650 °C. [20]



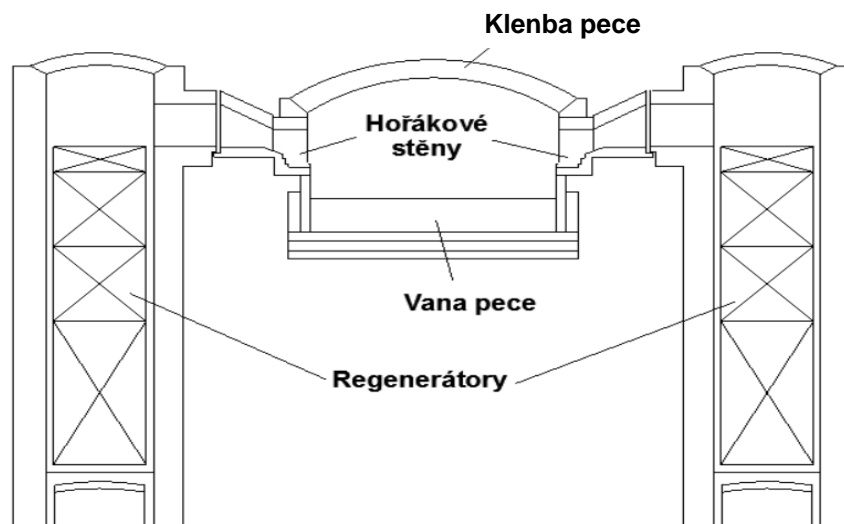
Obrázek 6: Sklářská pec - ukázka vyzdívky [26]

Pánvové pece – použití spíše u menších výrobků, malé sklárny, kde se vyrábí drobné sklářské výrobky. Pece jsou určeny pro přetržitý provoz, v noci se utaví sklo a přes den se zpracovává.

Dinas se v pánvové peci používá na klenbu. Životnost dinasu v pánvové peci je delší než v peci vanové. Sklářský dinas je charakteristický vysokou hutností, vysokou únosností v žáru, zvýšeným obsahem SiO_2 a po stránce mineralogické vysokým obsahem tridymitu. [2]

Vanové pece – jsou pece pro nepřetržitou výrobu skla. Základní součástí pece je vana, v které se taví sklářský kmen a vzniká sklovina, která vanou protéká. Spalovací prostor nad vanou je krytý klenbou. Plyn a spalovací vzduch se předehřívají odděleně v regeneračních komorách, teplota je zhruba 1 350 °C. [2]

Dinas se používá na vyzdívku klenby, na hořákovou stěnu a dále na mříže regeneračních komor. Vanové pece používáme na výrobu velkých tvarů skla (tabulová skla, strojově vyráběné sklo). Princip pece spočívá v tom, že na začátku do pece vstupuje sklářský kmen a dochází k tavení skla a na konci pece se odebírají hotové sklářské výrobky.



Obrázek 7: Vanová pec [2]

2.3.3 Tepelně izolační dinas

Tepelně izolační dinas je určen pro teploty do 1 600 °C. Tepelně izolační vlastnosti se dosahují vysokou pórovitostí, která se pohybuje v rozmezí 40 až 50 %. Vysoká pórovitost se dosahuje přísadou vyhořívajících látek. Jako je koks nebo antracit v množství 30 až 35 %. [33]

Tepelně izolační dinas je využíván zejména pro odizolování dinasu. Např. sklářské klenby, kde je vyzdívka dinasu izolována tepelně izolačním dinasem, který má stejnou teplotní roztažnost, ale nereaguje s dinasovou klenbou.

2.3.4 Dinasové malty

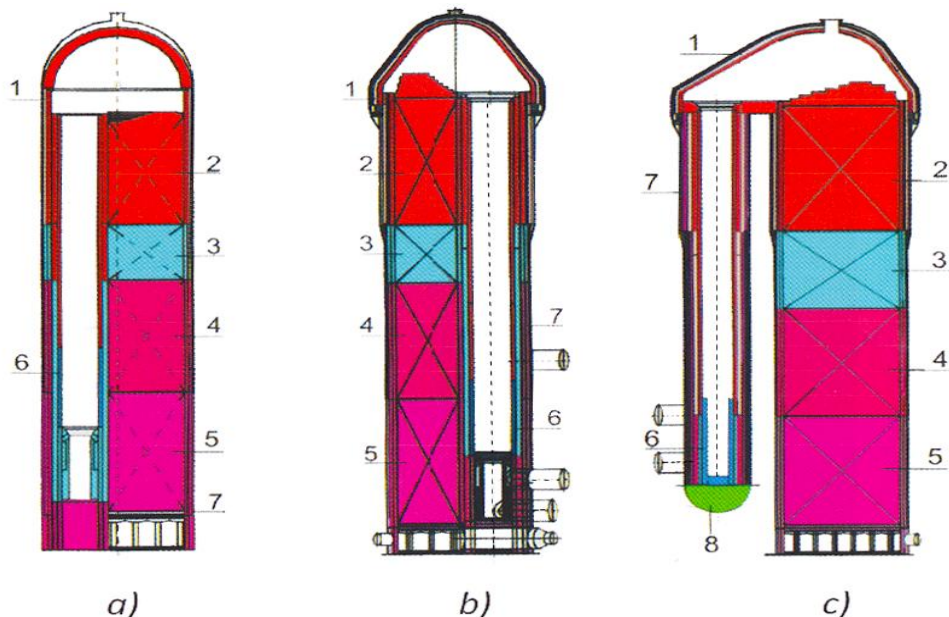
Dinasové malty se používají na vzájemné spojení jednotlivých dinasových tvarovek. Je vyrobena z křemenců a z dinasových zlomků s přísadou vody. Malta nemá při sušení praskat a vypadávat ze spár, malta zabezpečuje zmonolitnění celé vyzdívky. Obsah SiO_2 v použité maltě má být blízký obsahu SiO_2 v použitém dinasu. [33]

Dinasová žarovzdorná malta obsahuje SiO_2 91 – 95 %, Al_2O_3 0,7 – 4,5 %, Fe_2O_3 0,2 – 0,6 %, maximální velikost zrna 0,5 mm. Stejně jako dinasové kameny jsou dinasové malty dodávány v různých jakostech, odpovídajícím zděnému materiálu. [2]

2.3.5 Ohříváče vysokopecního větru

Slouží pro předehřev vzduchu, který je vháněn do vysoké pece. Tvar ohříváče je válcovitýho typu s výškou okolo 40 m. U typu Cowper je teplota uvnitř ohříváče až 1 500 °C, u typů se spalovací šachtou teplota dosahuje až 1 600 °C. U vysoké pece musí být více ohříváčů, které pracují střídavě, z důvodu dodržení nepřetržitého dodávání vzduchu.

Rostoucí teplota dmýchaného větru do pece vede k částečnému snížení spotřeby koksu. Vyzdívka se vždy vyhřívá spalováním vysokopecního plynu, po ohřátí na požadovanou teplotu pak předává teplo studenému proudu vzduchu, který se skrze ni ohřívá a vhání do vysoké pece. [18] Zavedení vysokotlakého dmýchání větru s velmi vysokou teplotou uvedlo žárovzdorné materiály ve vyzdívkách OV do podmínek, které v případě teplojemné výplně bylo dříve jen velmi těžko představit. Vznikající poruchy byly odstraněny až použitím dinasu. [4]



Obrázek 8: Ohříváče větru (číslo 1, 2 použití materiálu dinas)[21]

- a) s vnitřní spalovací šachtou
- b) s vnitřní spalovací šachtou a předsazenou kopulí
- c) s vnější spalovací šachtou

Zvýšení efektivity práce OV lze dosáhnout i určitými změnami konstrukce OV v oblasti teplojemné výplně (mřížoví). Tyto změny jsou založeny na změně tvaru teplojemných tvarovek. V současné době se běžně používají šestihorné víceotvorové tvarovky, známé pod ozn. Freyn, s kruhovými otvory.

3 Oxid křemičitý – SiO₂

Oxid křemičitý je základní složkou dinasu. Modifikace oxidu křemičitého jsou: α -křemen, β -křemen, α , β -cristobalit, α , β , γ -tridymit a křemenné sklo.

Nejčistší přírodní formou jsou křišťály a žilné křemeny. Praním v kyselinách se u těchto surovin dosahuje až obsahu SiO₂ > 99,95 %. Běžnějšími surovinami jsou písky, pískovce a křemence o různém obsahu nečistot. U všech těchto přírodních surovin jde o SiO₂ ve formě nízkoteplotní stabilní modifikace β -křemene. [13]

Oxid křemičitý tvoří spojováním jednotlivých molekul pomocí kyslíkových atomů velké trojrozměrné sítě s tetraedricky uspořádanými vazbami Si-O. Díky této struktuře dosahuje oxid křemičitý velkých pevností a těžko se taví. Navíc jednotlivé atomy mohou být uspořádány v prostoru různým způsobem, a proto známe oxid křemičitý v několika krystalových modifikacích, které jsou stále pouze v určitém teplotním intervalu. Všechny tyto modifikace však mají stejný strukturní motiv založený na spojení tetraedrů SiO₄ společným vrcholem. [14]

Struktura a vlastnosti krystalů obsažených v dinasu

Tabulka 2: Vlastnosti teplotních modifikací SiO₂ [13]

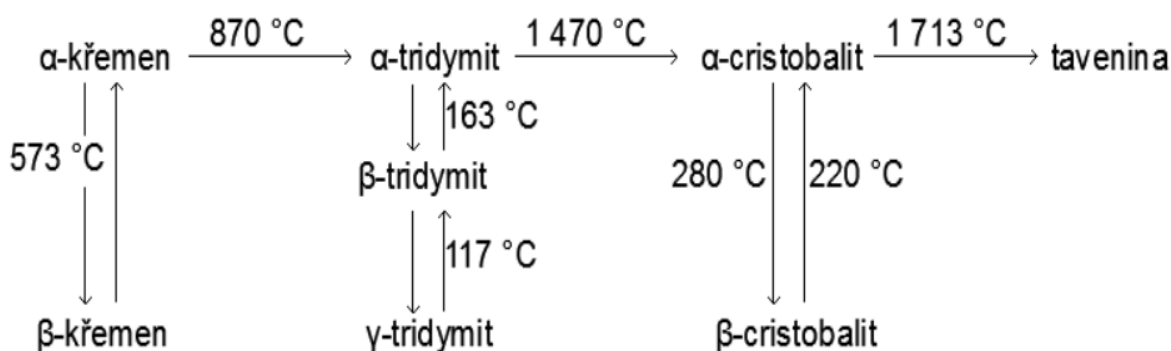
Modifikace	Krystalová soustava	Hustota [kg/m ³]
β -křemen	trigonální	2650
α -křemen	hexagonální	2530
γ -tridymit	rombická	2260
β -tridymit	hexagonální	2240
α -tridymit	hexagonální	2220
β -cristobalit	tetragonální	2320
α -cristobalit	kubická	2220

3.1 Přeměny SiO₂

Oxid křemičitý je definován v několika polymorfních modifikacích, přeměny jsou ovlivněny objemovými změnami. Objemové změny mohou mít vliv na konečné vlastnosti výrobků a také na technologii výroby.

Přeměny modifikací SiO₂ se uskutečňují v závislosti na teplotních oblastech jejich stability dvěma způsoby:

- rychlými vratnými (otočnými přeměnami)
- pomalými (rekonstrukčními přeměnami) [22]



Obrázek 9: Přeměny SiO₂ [7]

Poznámka: Vodorovná osa - pomalá přeměna, nevratná

Svislá osa - rychlá přeměna, vratná

Přeměny naznačené vodorovnými šipkami jsou poměrně pomalé a náleží k typu tzv. přeměn rekonstrukčních, při nichž nastává přerušení vazeb v sekundární koordinační sféře a úplná změna uspořádání tetraedrů SiO₂. Přeměny naznačené ve vertikálním směru náleží k typu přeměn displacivních, při nichž vznikají pouze strukturní změny menšího rozsahu, jež nevyžadují přerušení vazeb nebo změnu koordinačních čísel. [13]

Nízkoteplotní β -křemen se mění při teplotě 573 °C na vysokoteplotní formu α -křemene. Nad teplotu 870 °C je α -křemen nestabilní, ale nepřemění se na nejbližší stabilní formu, kterou je tridymit, ale na cristobalit. Ten se postupně mění na tridymit. Přeměna křemene na cristobalit začíná při teplotě 1 025 °C a od teploty 1 300 °C probíhá značnou rychlostí. Rychlým zahřátím se křemen začíná tavit při 1 660 °C. Při teplotách nad 1 470 °C je stabilní α -cristobalit, který se chladnutím mění na β -formu v oblasti teplot 200 °C až 270 °C. [7]

U ochlazování je postup přeměn odlišný oproti zahřívání, tridymit a cristobalit se zpět na křemen nezmění při normálních podmínkách, ale proběhnou u nich přeměny displacivní na tridymit a cristobalit.

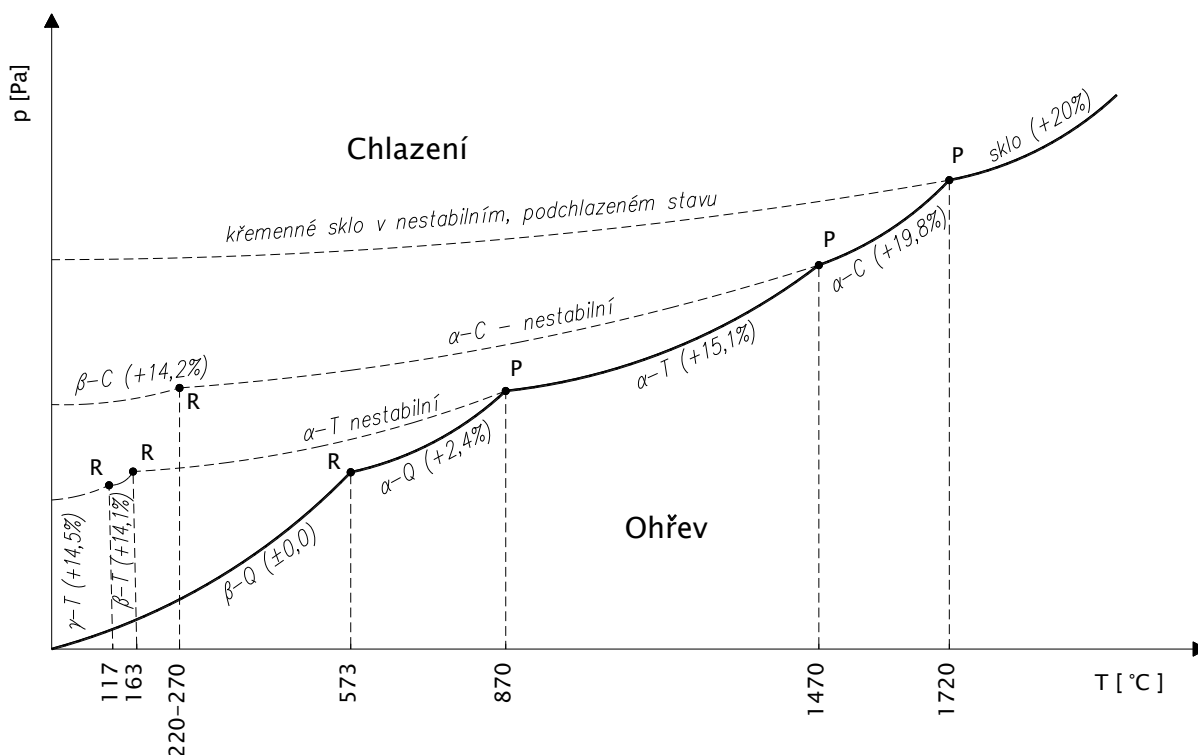
Rychlosti modifikačních přeměn je třeba přizpůsobit režim výpalu a to tak, že rychlost výpalu nebo chlazení bude zpomalena v oblasti teplot přeměny SiO_2 , kde nastávají značné objemové změny. [2] Na režimu výpalu lze zásadně ovlivnit mineralogické složení materiálu. Teplota při výpalu by neměla překročit $1450\text{ }^\circ\text{C}$ a v intervalu od 600 až $300\text{ }^\circ\text{C}$ se musí obzvlášť dávat pozor na rychlost chlazení dinasu, mělo by probíhat co nejpomaleji.

Nejdůležitější změny, ke kterým dochází při vysokých teplotách, jsou ty, které ukazují

- na:**
- a) přímá přeměna křemene na tridymit
 - b) přeměna metacristobalitu (amorfní fáze) na tridymit
 - c) zpětnou přeměnu cristobalitu na tridymit, což je prakticky nemožné z hlediska teorie. [34]

γ -tridymit se objevuje při teplotě $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Toto je důležité, protože podle některých autorů vzniká nejdříve rentgenová amorfní fáze (metacristobalit). Navíc je pozoruhodné, že při teplotách 1300 až $1350\text{ }^\circ\text{C}$ se obsah γ -tridymitu velmi rychle zvyšuje, dokud nedosáhne svého maxima při $1400\text{ }^\circ\text{C}$ (při dostatečně nízkém obsahu β -křemene). [34]

Při výpalu dinasu dochází k přeměně β -křemene použitých surovin na β -cristobalit a γ -tridymit podle uvedeného schématu (obr. 10). Tyto přeměny jsou vždy spojeny se značným zvětšením objemu, a to přibližně o 12 % až 15 %. [9]



Obrázek 10: Přeměny křemene v závislosti na teplotě [2]

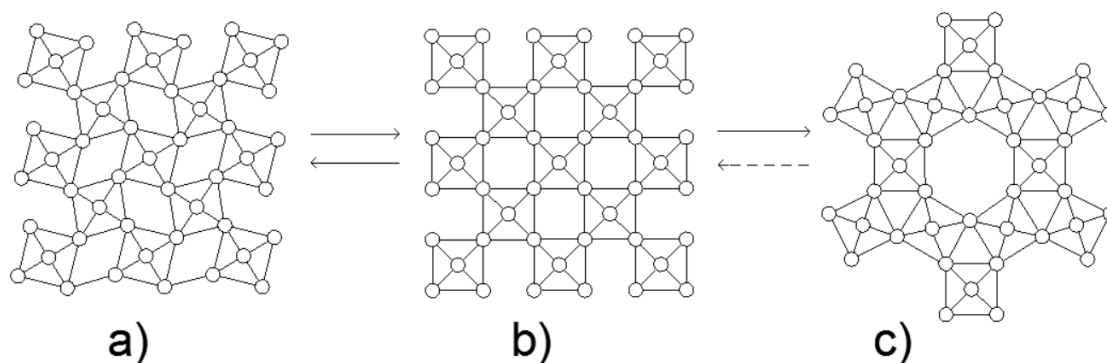
Legenda: T – tridymit, C – cristobalit, Q – křemen, P – pomalá fázová přeměna, R – rychlá fázová přeměna. V závorkách jsou uvedeny objemové změny vyvolané příslušnou fázovou přeměnou.

Přeměny v obr. 10 označené „R” se nazývají přeměny displacivní, realizují se ve druhé koordinační sféře bez narušení základní struktury. Tato přeměna je vratná. Přeměny označené „P” se nazývají rekonstrukční, vazby se porušují a vznikají nové strukturní vazby. Přeměna je nevratná.

3.1.1 Modifikace křemene

Oxid křemičitý má několik polymorfních modifikací. Jsou to β -křemen, β -cristobalit, γ -tridymit a křemenné sklo. [22]

Mají shodné chemické složení, liší se v prostorovém uspořádání, kde se mění fyzikální vlastnosti.



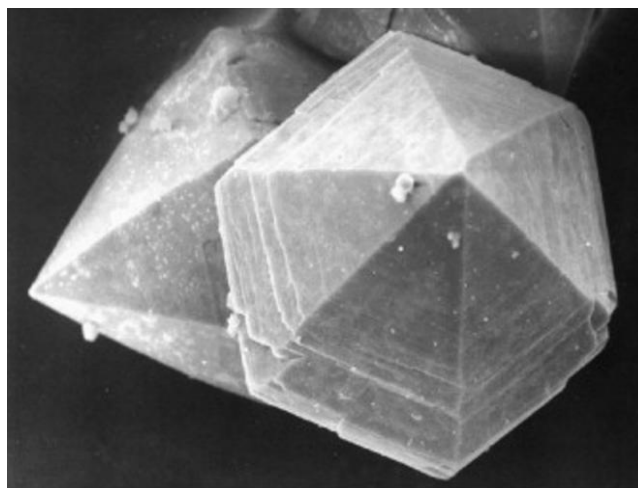
Obrázek 11: Strukturní schéma přeměn modifikací SiO₂ [22]

- a) β – křemen, nízkoteplotní forma modifikace SiO₂ křemene
- b) α – křemen, vysokoteplotní forma modifikace SiO₂ křemene
- c) α cristobalit, vysokoteplotní forma modifikace SiO₂ cristobalitu [22]

Křemen

Nejběžnější minerál zemské kůry, za zdroje považujeme ložiska, která obsahují minimálně 96% SiO₂. Křemen je významnou součástí mnoha hornin, např. pískovce, křemence, písčité písky. [14] V přírodě se křemen vyskytuje ve velkém množství forem, které jsou závislé na příměsích.

Nejběžnější je β -křemen. Dále existují, a také se úspěšně využívají, modifikace amorfni. [11] Struktura křemene je tvořena tetraedry SiO₄. Křemen je hlavním členem polymorfních skupin minerálů. Teplotní stabilita α -křemene se udává do teploty 573 °C.



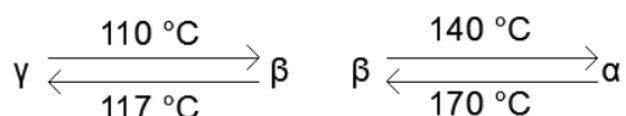
Obrázek 12: β – Křemen (zvětšení 400x) [27]

Tridymit

Bývá hruběji zrnitý a vzniká krystalizací skloviny v základní, tj. jemnozrné hmotě dinasu, stmelující hrubozrné úlomky původního křemence. Typickou formou γ -tridymitu v dinasu jsou trojčatné srostlice, které se jeví v podélném řezu jako dvojčata kopinatého tvaru. Všeměrně orientované kopinaté krystaly γ -tridymitu tvoří nosný skelet základní hmoty dinasu. [17] Teplotní stabilita γ -tridymitu se udává podle většiny dostupných zdrojů do teploty 1 470 °C.

Nízkoteplotní přeměna tridymitu:

Tridymit má dvě nízkoteplotní přeměny, které probíhají v několika teplotních intervalech v závislosti na složení mineralizátoru použitých ve výrobě. Teplotní přeměny tridymit: [2]

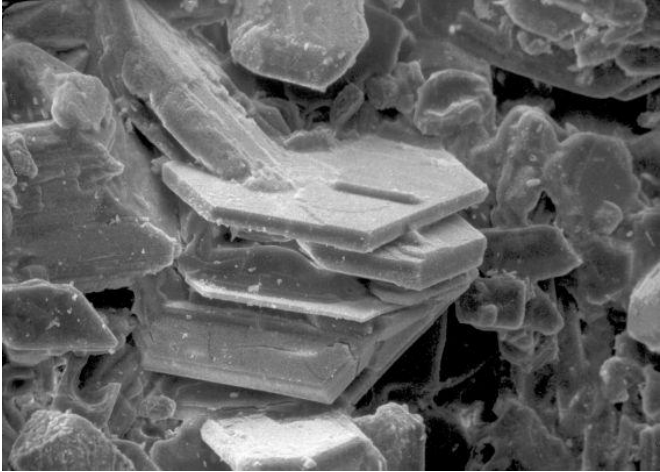


Dalšími výzkumy bylo dokázáno, že existují dva druhy tridymitu za normální teploty.

- metastabilní **M**
- stabilní **S**

M – tridymit je stabilní do teploty zhruba 1 320 °C. Při vyšší teplotě přechází do formy S – tridymitu a cristobalitu. S – tridymit stabilní do teploty okolo 1 470 °C, poté přechází do cristobalitu.

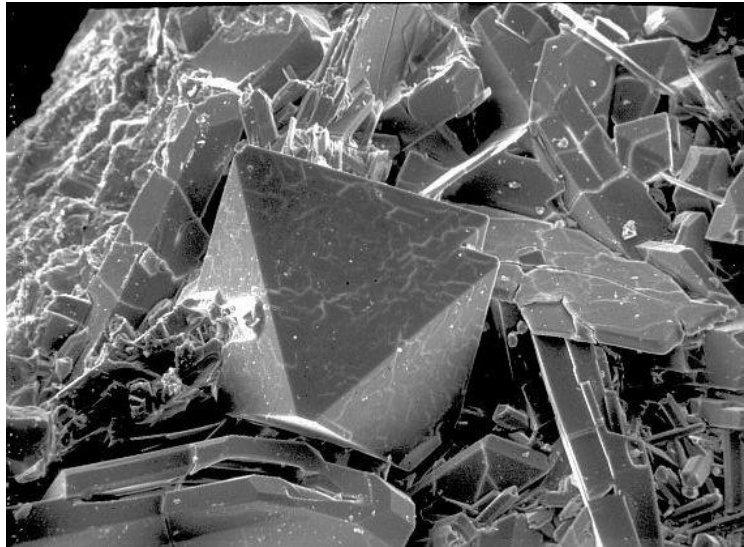
Pro tyto dva typy tridymitu jsou typické nízkoteplotní přeměny uvedené ve schématu.

M - tridymit	S - tridymit	
M I.	S I.	
↓↑ 113 °C	↓↑ 64 °C	
M II.	S II.	
↓↑ 152 °C	↓↑ 113 °C	
M III.	S III.	
	↓↑ 138 °C	
	S IV.	

Obrázek 13: Schéma M, S tridymit [13]; γ – tridymit [28]

Cristobalit

Je tak jemnozrnný, že je příčinou zakalení těch partií křemenného zrna, které jsou již na β -cristobalit přeměněny. Podíl přeměněného β -křemene v hrubozrnných úlomcích je podstatně vyšší u křemenců s většími krystaly křemene. β -cristobalit tvoří jen tenké lemy a koncentruje se



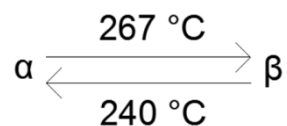
Obrázek 14: β – cristobalit [29]

do výplní trhlinek. Naopak se zmenšující se velikostí zrna β -křemene v křemencích, kde je podíl větších zrn β -křemene mnohem nižší, vznikají širší cristobalitové lemy. [17]

Tvorbě β -cristobalitu na zrnech β -křemene předchází obvykle vznik taveniny, buď nerovnovážným táním β -křemene, nebo tvorbou eutektik s příměsemi. Tvoří se tak povrchová vrstva β -cristobalitu, která postupuje do hloubky a kopíruje tvar zrna. [13]

Nízkoteplotní přeměna cristobalitu:

Teplota přeměny cristobalitu nezávisí na přítomnosti taviv při jeho vzniku. Teplota přeměny čistého, dobře uspořádaného cristobalitu: [2]



Cristobalit má dva polymorfy, a to vysoký cristobalit neboli α -cristobalit, představující vysokoteplotní izotermickou formu a nízký cristobalit, neboli β -cristobalit. Metastabilně existují za nízkých teplot jako tetragonální forma. [23]

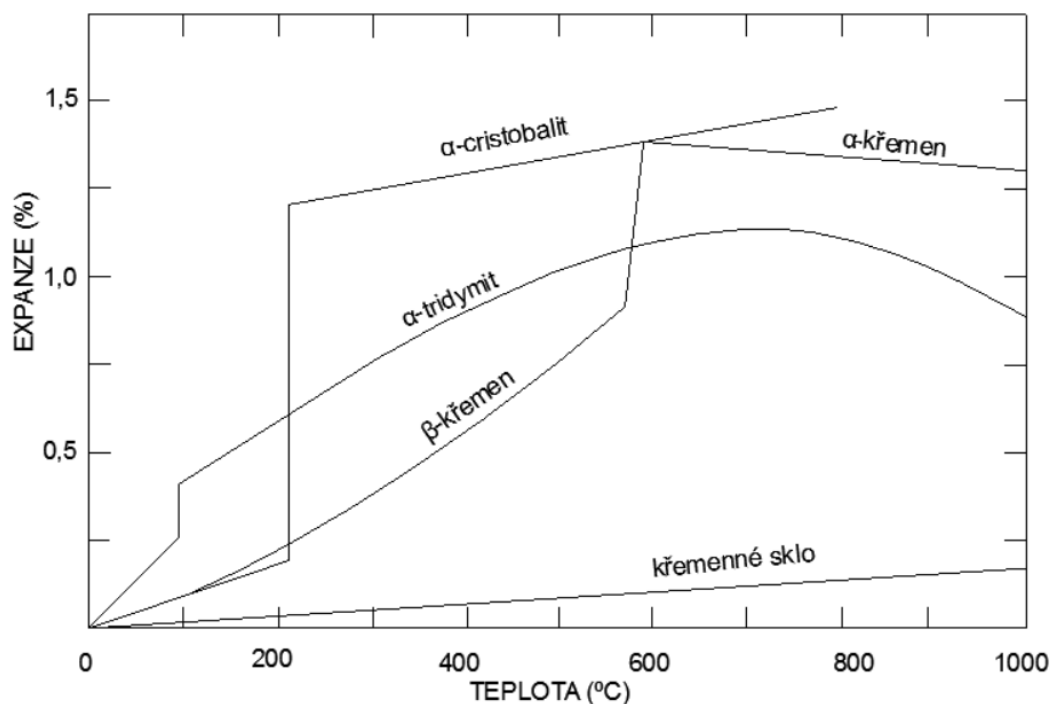
3.1.2 Objemové změny při polymorfních přeměnách SiO₂

Jednotlivé polymorfní přeměny mají různé délky průběhů, výlisek po přeměně má nižší hustotu než před přeměnou. Změna hustoty a objemu je velmi důležitá při výrobě dinasu a vzniká při zahřívání a ochlazování výsledného dinasu. Jsou na sobě závislé, když se změní objem tak i hustota materiálu. Největší objemové změny má přeměna z α -křemene na α -cristobalit až 17,4 %.

Tabulka 3: Polymorfní přeměny křemene [13]

Přeměna		Změna objemu (%)
β -křemen	α -křemen	0,82 – 1,0
α -křemen	α -tridymit	14,4 – 16,0
α -křemen	α -cristobalit	15,4 – 17,4
γ -tridymit	α -tridymit	0,4 – 0,5
β -cristobalit	α -cristobalit	2,7 – 3
křemenné sklo	α -cristobalit	- 0,9

Délkové změny tzv. dilatační křivky jednotlivých modifikací SiO₂ jsou uvedeny na obr. 15, kde je vidět diskontinuitní změna rozměru vzorku při teplotě přeměny. Vysokoteplotní křemen vykazuje dosti vzácnou anomálii – negativní koeficient roztažnosti ve všech krystalografických směrech. [13]



Obrázek 15: Křivky délkových změn pro modifikace SiO₂ [13]

4 Vlastnosti dinasových materiálů

U dinasu jako žáruvzdorného materiálu sledujeme všechny důležité vlastnosti především za zvýšených teplot. Jako tři hlavní vlastnosti u dinasu můžeme považovat mineralogické složení pracovní hmoty, mechanickou odolnost a objemovou stálost.

Pro určení mineralogického složení slouží rentgenová difrakční analýza. Mechanické vlastnosti za zvýšených teplot určujeme zejména žáruvzdorností a únosností v žáru. Pro zkoumání objemové stálosti slouží kontrakčně dilatační termická analýza, pomocí které zjišťujeme délkovou roztažnost.

4.1 Metody pro stanovení mineralogického složení

Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Metoda rentgenové analýzy založené na difrakci se používá ke stanovení mineralogického složení látek, které mají krystalický charakter. Rentgenová difrakční analýza vychází ze spojení dvou principů:

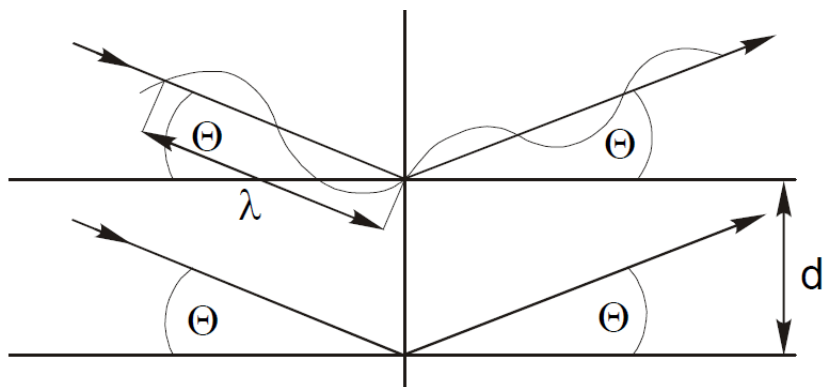
- krystalografického uspořádání látek
- interakce XRD záření s částicemi tvořícími krystalovou mřížku [2]

Rentgenová difrakce paprsků byla objevena Maxem Lauem v r. 1912. Prostřednictvím rentgeno-difrakčních metod je možno určit kvalitativní a kvantitativní mineralogické složení vzorku. Rentgenová analýza je založená na difrakci rentgenového paprsku. Používá se ke stanovení mineralogického složení materiálu. Látky musí být krystalického typu.

Rentgenová difrakční analýza je velmi často a s úspěchem používaná analýza pro stanovení fázového složení. V posledních letech jsou analyzátory vybavovány kvalitním softwarem využívajícím Rietveldovu metodu pro kvantitativní stanovení fází. Pro sledování procesů během výpalu se používá tzv. vysokoteplotní komůrka, kde jsou mineralogické změny v závislé na teplotě. [11]

Interakce rentgenova záření s krystalickou látkou

Krystalické látky se vyznačují charakteristickou vnitřní stavbou, danou pravidelným uspořádáním základních stavebních částic atomů nebo iontů v krystalové struktuře.[5]



Obrázek 16: Difrakce XRD na systému rovnoběžných strukturních rovin [5]

Ozáříme-li takovou krystalickou látku rentgenovým zářením, jehož vlnová délka bude srovnatelná s mezivířkovou (mřížkovou) vzdáleností zmíněných strukturních rovin, dojde, jsou-li splněny určité předpoklady, k difrakci rentgenova záření. Difrakcí rozumíme odraz (ohyb) rentgenova záření. K difrakci dojde pouze v případě splnění tzv. Braggovy difrakční podmínky. [5]

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$$

Vysvětlivky: λ – vlnová délka dopadajících paprsků

d – mezivířková vzdálenost

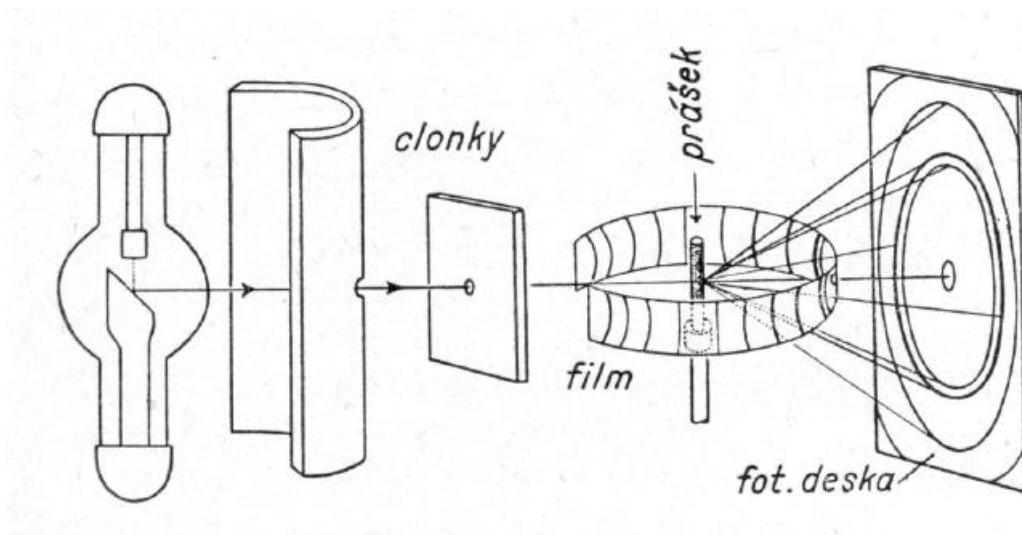
θ – úhel dopadajících paprsků

Přístroj k rentgenové difrakční analýze

V této práci je využívána prášková metoda difrakční analýzy, v praxi však existuje ještě monokrystalová metoda. Daný vzorek se musí upravit do formy jemného prášku zrnitosti obvykle $x \mu\text{m}$ až $x \text{nm}$. Na pomletí vzorku je třeba velmi dbát, aby byl důkladně pomlet a nezůstaly drobné části nepomleté. Ale zároveň se musí hlídat, aby vzorek nebyl, moc jemně rozemletý potom nemusí dojít k difrakci rentgenového záření.

Při roztírání je třeba uvažovat i možnou změnu modifikace zkoumané látky, k níž může dojít působením tlaku nebo vysoké teploty. Vysoká teplota může způsobit i ztrátu krystalové vody a následně i změnu struktury. [5]

Vhodně pomletý práškový vzorek je umístěn do kyvety, ta se umístí do přístroje.



Obrázek 17: Uspořádání práškové rentgenové difrakční analýzy [5]

Vyhodnocení rentgenové práškové difrakční analýzy

Hlavním úkolem je zjištění druhu minerálů obsažených v daném vzorku. Při provedení kvalitativního stanovení složení vzorku, je zjišťováno množství daných minerálů ve vzorku. Pro zjištění množství slouží kvantitativní metoda, která se vyhodnocuje vnějším a vnitřním standardem.

- **Rentgenová kvalitativní fázová analýza**

Úkolem analýzy je určit mineralogické složení vzorku, který je zkoumán. Principem je, že nemohou existovat dvě stejné látky, které mají stejný difrakční záznam. Analýza se zjednoduší, pokud jsou k dispozici výsledky chemického složení a mikroskopie vzorku.

Každá krystalická fáze se vyznačuje osobitým počtem difrakčních linií charakterizovaných v difrakčním záznamu konkrétní polohou a intenzitou. Je-li vzorek složen z více fází, bude difrakční záznam směsí superpozicí difrakčních záznamů všech zúčastněných komponentů. [5]

Identifikace fází se provádí pomocí difrakčních záznamů. Z polohy jednotlivých linií se zjistí příslušné d -hodnoty a jejich relativní intenzity. S použitím tabelovaných d -hodnot a jejich intenzit pro různé minerály je pak možno provést identifikaci zjišťovaného nerostu. K tomu se obvykle používá několik nejintenzivnějších linií práškového diagramu, které se označují jako charakteristické linie. V současné době lze využít pro usnadnění hledání různé počítačové programy, které automaticky

porovnávají záznam zkoumaného vzorku s difrakčními záznamy různých minerálů v databázích. [5]

Pro vyhodnocení rentgenové kvalitativní analýzy, pomohou další údaje o vzorku chemické složení, mikroskopie a další.

- **Rentgenová kvantitativní fázová analýza**

Zjišťuje kvantitativní zastoupení jednotlivých fází. Hodnocenou veličinou je intenzita určité charakteristické linie, specifické pro stanovovanou fázi. [5]

Chyba, která může vzniknout při kvantitativní analýze, se udává v rozmezí 5-10 % z výsledku.

Při hodnocení výsledků je třeba zohlednit skutečnost, že intenzita difrakční linie může být kromě kvantitativního zastoupení minerální fáze ovlivněna řadou dalších faktorů:

- koincidence
- uspořádání použitého difraktometru
- velikost zrn vzorku
- množství a druh dalších složek (včetně amorfních) [5]

Metodu kvantitativní fázové analýzy dělíme na dvě metody:

a) Metoda vnitřního standardu

Do vzorku, obsahujícího více fází, se přidá známé množství látky, která v něm není přítomna (tzv. vnitřní standard). Jako standard je vhodné použít látku, která má malý počet difrakčních linií. Linie standardu se dále nesmí překrývat s liniemi stanovovaných složek. Směs se dokonale homogenizuje a načte se její rentgenový difrakční záznam. [5]

Výsledky difrakčního záznamu stanovované látky a použitého standardu se porovnají s intenzitou píků a zjistí se zastoupení jednotlivých složek. U této metody je výhoda, že vše probíhá v jednom cyklu a proto nevede k drobné odchylce intenzity záření.

b) Metoda vnějšího standardu

Metoda vnějšího standardu (označována bezstandardová metoda) je obzvláště vhodná pro binární směsi. Do studovaného vzorku se nic nepřidává a načte se jeho difrakční záznam. Jako vnější standard slouží intenzita příslušné difrakční linie, změřená na 100% čisté fázi. Zastoupení složky A se pak vypočte ze vztahu

$$X_A = \frac{I_A \cdot \mu}{I_{A0} \cdot \mu_A}$$

kde X_A je zastoupení fáze A, I_A je intenzita difrakční linie fáze A ve směsi, μ je hmotnostní absorpční koeficient binární směsi, I_{A0} je intenzita difrakční linie čisté 100% fáze A a μ_A je hmotnostní absorpční koeficient čisté fáze A. [5]

4.2 Metody používané pro stanovení dilatačních změn

Kontrakčně dilatační termická analýza (DKTA)

Analýza slouží ke stanovení nevratné změny v průběhu ohřevu a ochlazování testovaného vzorku. Délkové změny vznikají jako následek chemických a fyzikálních procesů, jakými jsou například oxidace, krystalizace, sublimace, tavení, dehydratace a disociace. [16]

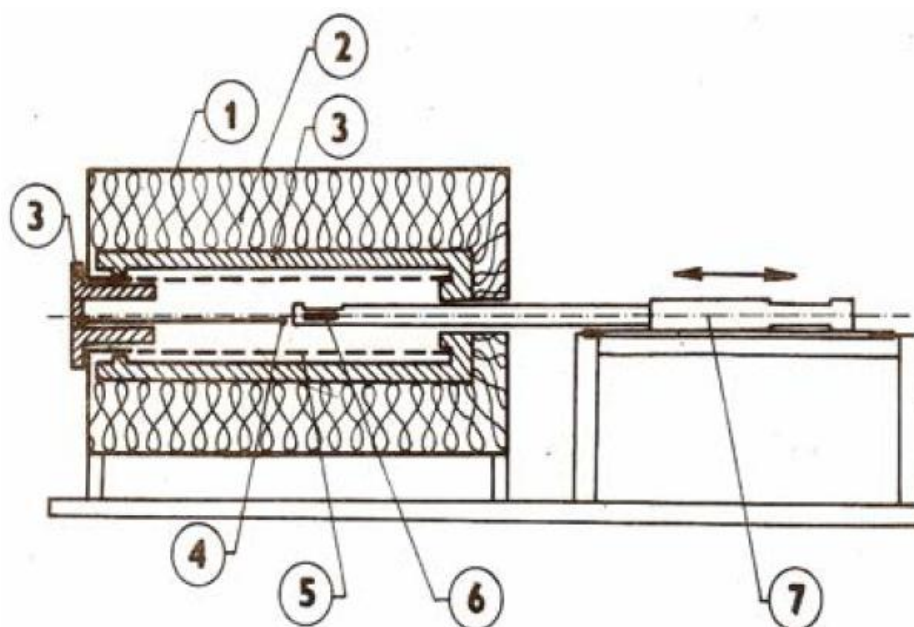
Kontrakčně dilatační termickou analýzou stanovujeme chování dinasu při provozních podmínkách. Určujeme tzv. dilataci dinasu, což znamená délkovou změnu v závislosti na teplotě, vzniká při objemových změnách jednotlivých modifikací SiO_2 . Hlavní vliv na délkovou změnu neboli dilataci mají dilatační křivky jednotlivých modifikací SiO_2 . Hledáme kompromis mezi jednotlivým složením modifikací křemene, tridymitu a cristobalitu v SiO_2 . Patří sem také riziko zbytkového křemene, prioritou je snaha o co nejnižší podíl zbytkového křemene po výpalu, který způsobuje největší délkové změny. Dilatace se stanovuje pomocí dilatometru, kde probíhá teplotní zahřívání a zaznamenává se délková změna neboli dilatace.

Konstrukční uspořádání dilatometru:

Dilatometr je tvořen snímacím nástavcem kde, je umístěn zkušební vzorek. Tato část se nachází v pecním tělese. Ve vnitřní části pece se kromě snímacího nástavce nachází regulační termočlánek a elektronický snímač. Snímací nástavec spolu

s elektronickým snímačem vytvářejí měřící soustavu dilatometru. Uspořádání dilatometru je znázorněno na obrázku 18.

Zkušební vzorek pro kontrakčně dilatační termickou analýzu se odvíjí podle typu použitého přístroje, většinou má tvar válce nebo hranolu, který se osadí do snímacího nástavce, který je součástí dilatometrického přístroje. Při rovnoměrně stoupající teplotě, se zaznamenává délková změna tělesa. Délková teplotní změna může nastat záporná i kladná hodnota. Výsledkem je křivka délkových změn v závislosti na teplotě.



Obrázek 18: Konstrukční uspořádání dilatometru [30]

Vysvětlivky: 1-ocelový plášť, 2-izolace, 3-šamotové izolační těleso, 4-regulační termočlánek, 5-topné těleso, 6-snímací nástavec se vzorkem, 7-elektronický snímač

Výpočetní vztah pro teplotní délkovou změnu tělesa:

$$D = \frac{\Delta l}{l} \times 100 \quad [\%]$$

Vysvětlivky: Δl – délková změna při teplotním nárůstu

l – délka zkušebního tělesa

Přístroj pro DKTA je sestavený z elektrické odporové pece, napájecího zdroje s automatickou regulací teploty, z měřící dilatometrické a registrační části. [6]



Obrázek 19: Příklad pro stanovení DKTA [30]

Trvalé délkové změny v žáru (ČSN EN 993 – 10)

Trvalými délkovými změnami žaruvzdorných materiálů v žáru se rozumí zvětšení nebo zmenšení rozměrů, zjištěné u nezátíženého vzorku žaruvzdorného produktu při zkoušce, spočívající v jeho výpalu na stanovenou teplotu se stanovenou dobou teplotní výdrže a ochlazení na normální teplotu. [22]

Rozlišujeme podle teploty výdrže, která je dána na 5, 12 a 24 hodin. Poté se tělesa ochladí na provozní teplotu, změří se rozměry a vypočte se změna rozměru. Trvalé délkové změny v žáru nabývají hodnot kladných ale i záporných. Trvalé délkové změny rozdělujeme na délkové změny a objemové změny. Délkové změny měříme pomocí úchylkoměru nebo posuvného měřítka, objemové délkové změny se stanoví objemová hmotnost těles. Důležité je umístění těles v peci, nesmí se skládat na sebe z důvodu dobrého proudění plynu. Pro každé měřené místo se musí vypočítat délková změna. Výsledkem je prodloužení (kladná hodnota měření) nebo smrštění (záporná hodnota měření).

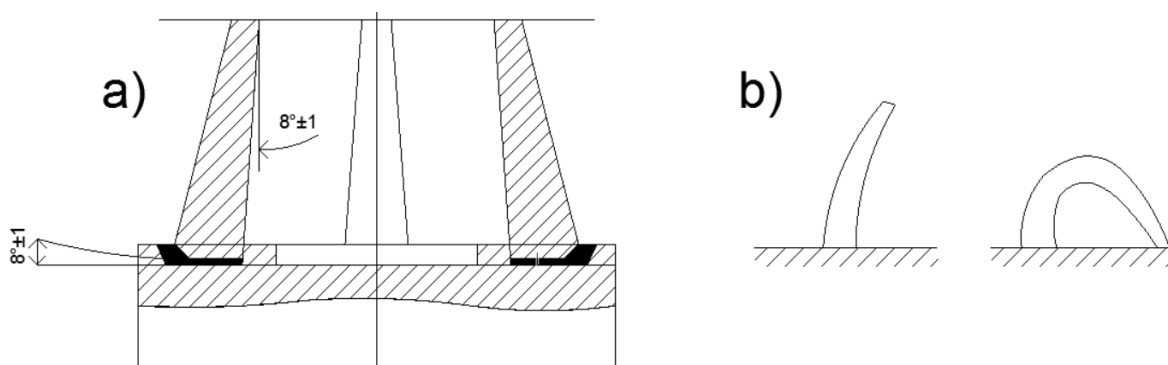
4.3 Metody pro stanovení žárových vlastností

Žárovzdornost

Žárovzdornost je vlastnost materiálů odolávat působení vysokých teplot. Určuje se ze žároměrné shody. Žároměrky zkušební a referenční vyjadřujeme číslem a symbolem příslušné referenční žároměrky. [22]

Žároměrky se zahřívají předepsanou rychlostí až na teplotu, při které se ohnou. Žároměrná deformace se dosáhne tehdy, když se žároměrka ohne tak, že se vrcholem dotkne vodorovné podložky, k níž je přitmelená. [10]

Označení žároměrky se provádí podle žároměrné deformace vydělené deseti, např. žároměrka č. 152 má odolnost v žáru 1 520 °C. Na žárovzdornost má velký vliv styčný povrch minerálů a velikost zrn minerálů. Kvůli těmto důvodům dostáváme různé výsledky zkoušek, záleží to na velikosti zrn křemence. Přesný postup provádění zkoušky je popsán v normě ČSN EN 993 – 12.

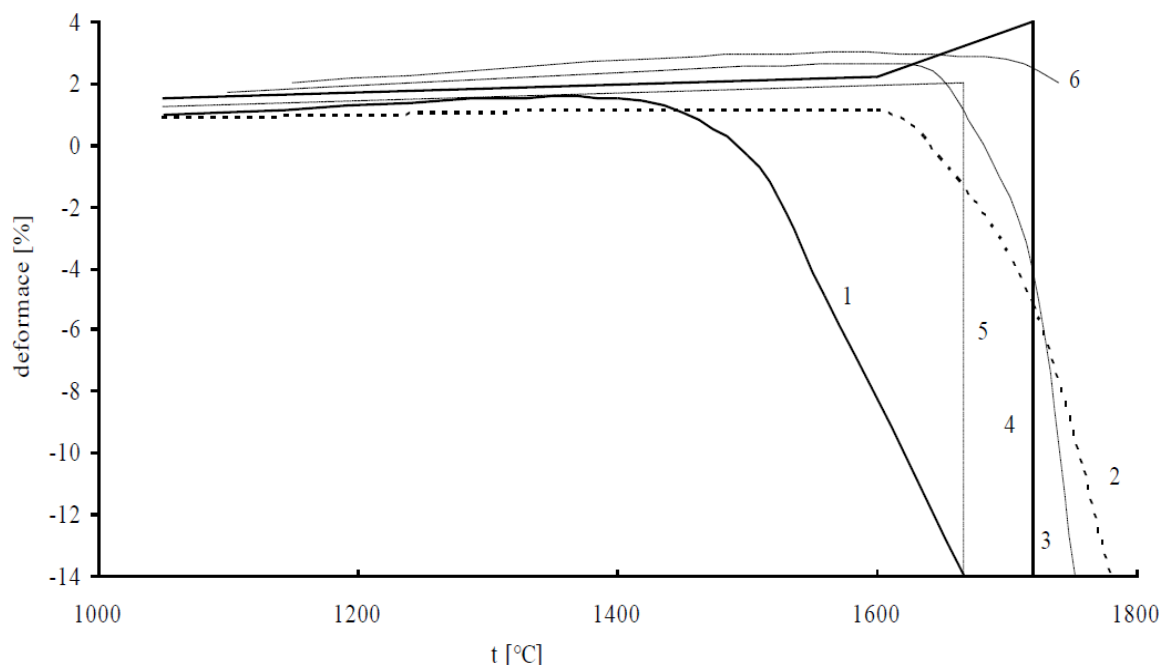


Obrázek 20: a) umístění a sklon žároměrek, b) uhnutí žároměrek [22]

Únosnost v žáru

Únosnost v žáru je teplota, při níž se do definovaného stupně deformuje, nebo se náhle rozruší zkušební tělísko při konstantním zatížení v závislosti na stoupající teplotě. Sleduje se deformace zkušební tělíska při konstantním zatížení v závislosti na stoupající teplotě. [22] Na průběh deformace má též vliv teplota tání základní krystalické látky. Nejvyšší teploty deformace jsou charakteristické pro čisté jednosložkové krystalické látky, např. periklasové MgO a zirkoničité ZrO₂. Příměsi tvořící ve výrobku skelnou fázi, snižují teplotu počátku deformace. [2]

Zkouška slouží k napodobení vlastností, které nastávají při zatížení tlakem žarovzdorných materiálů v reálné konstrukci. Při stanovení únosnosti v žáru je nejdůležitější faktor zahřívací teplota. Proto je dána normou ČSN EN 993 – 8 přesná rychlost zvyšování zahřívací teploty.



Obrázek 21: Deformační průběhy žarovzdorných materiálů. 1-šamot, 2-silimanit, 3-chrommagnezit, 4-sklářský dinas, 5-koksárenský dinas, 6-magnezitochrom [19]

Základní vlastnosti dinasu

Tabulka 4: Průměrné uváděné základní vlastnosti dinasu [19]

Charakteristika			Sklářský dinas	Koksárenský dinas	Izolační dinas
Chemická analýza	SiO ₂	[%]	94-97	94-96	88-95
	Al ₂ O ₃	[%]	0,3-1,5	0,5-3,0	1,0-2,5
	Fe ₂ O ₃	[%]	0,3-1,7	0,3-1,7	0,6-1,3
	CaO	[%]	0,5-3,0	0,1-3,0	3,0-6,5
Objemová hmotnost	[kg/m ³]	1 900	1 750-1 900	500-1 200	
Zdánlivá pórovitost	[%]	20-25	15-25	45-72	
Pevnost v tlaku	[MPa]	30-50	20-60	1,0-7,5	
Únosnost v žáru	[°C]	1 650	1 500-1 900	-	
Zbytkový křemen	[%]	0,1-5,0	0,4-16	1,2-3,0	

5 Praktická část

Experimentální část práce se zabývá posouzením vlivu výpalu na mineralogické složení dinasu na zadané konkrétní receptuře. Dále je zkoumána dilatace za zvýšených teplot. Dilatační chování dinasu je jeden z hlavních faktorů, který se sleduje u životnosti dinasových vyzdívek. Pro stanovení dilatačních změn byla použita kontrakčně dilatační termická analýza.

5.1 Metodika prováděných zkoušek

Pro stanovení základních vlastností zkušebních vzorků budou prováděny zkoušky. Mezi tyto zkoušky patří např. určení objemové hmotnosti, nasákavosti, zdánlivé pórovitosti, zdánlivé hustoty a další. Tyto zkoušky budou probrány v následující části.

Objemová hmotnost

Stanovení objemové hmotnosti bylo provedeno na vysušených vzorcích měřením a vážením a na vypálených vzorcích měřením a vážením a hydrostatickým vážením.

Stanovení objemové hmotnosti měřením a vážením

Vypálené zkušební vzorky byly za normální laboratorní teploty změřeny pomocí posuvného měřítka s přesností na 0,01 mm a zváženy s přesností na 0,01 kg. Naměřené hodnoty byly následně dosazeny do vzorce, pomocí kterého se vypočte objemová hmotnost.

$$OH = \frac{m}{a \cdot b \cdot c} \quad [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$$

Vysvětlivky: m – hmotnost zkušebního vzorku [kg]

a, b, c – rozměry zkušebního vzorku [m]

Stanovení objemové hmotnosti hydrostatickým vážením

Zkušební vzorky vysušené laboratorně na $103 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, byly zváženy s přesností na 0,01 g (m_s). Zvážené a označené vzorky vložíme do exsikátoru, kde pomocí vývěvy docílíme podtlaku. Za stálého podtlaku do nádoby se vzorky napustíme vodu tak, aby všechny vzorky byly pod vodou. Poté vzorky vyndáme a zvážíme na hydrostatických váhách

s přesností na 0,01 g (m_{nw}). Jako poslední krok vážíme vzorky osušené vlhkým hadříkem s přesností na 0,01 g (m_n). Naměřené hodnoty následně dosadíme do vzorce a vypočteme objemovou hmotnost hydrostatickým vážením.

$$OH_{\text{hydrostaticky}} = \frac{m_s}{m_n - m_{nw}} \cdot \rho_v \quad [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$$

Vysvětlivky: m_s – hmotnost suchého zkušební vzorku [g]

m_n – hmotnost nasyceného zkušební vzorku váženého na vzduchu [g]

m_{nw} – hmotnost nasyceného zkušební vzorku váženého hydrostaticky (pod vodou) [g]

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

Stanovení nasákavosti, zdánlivé pórovitosti a zdánlivé hustoty hydrostatickým vážením

Na stanovení byly použity stejné vzorky jako na stanovení objemové hmotnosti hydrostatickým vážením. Vysušené vzorky v sušárně na 103 ± 2 °C byly zváženy s přesností na 0,01 g (m_s). Vzorky byly vakuovým způsobem nasyceny vodou pomocí exsikátoru. Vzorky byly váženy na hydrostatických váhách s přesností na 0,01 g (m_{nw}) a vzorky nasycené vodou váženy na vzduchu s přesností na 0,01 g (m_n). Naměřené hodnoty byly dosazeny do následujících vztahů.

Nasákavost (NV)

$$NV = \frac{m_n - m_s}{m_s} \cdot 100 \quad [\%]$$

Zdánlivá pórovitost (PZ)

$$PZ = \frac{m_n - m_s}{m_n - m_{nw}} \cdot 100 \quad [\%]$$

Zdánlivá hustota (ZH)

$$ZH = \frac{m_s}{m_s - m_{nw}} \cdot \rho_v \quad [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$$

Vysvětlivky: m_s – hmotnost suchého zkušební vzorku [g]

m_n – hmotnost nasyceného zkušební vzorku váženého na vzduchu [g]

m_{nw} – hmotnost nasyceného zkušební vzorku váženého hydrostaticky (pod vodou) [g]

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

Pevnost v tlaku za studena

Pevnost v tlaku za studena byla prováděna na hydraulickém lisu s plynulou rychlostí zatěžování 1,0 MPa/s. Při porušení zkušebního vzorku byla odečtena maximální zatěžovací síla F_{\max} . Před provedením zkoušky byl u všech zkušebních vzorků změřen průměr pro výpočet zatěžovací plochy. Pevnost v tlaku za studena stanovíme dle následujícího vzorce.

$$f_c = \frac{F_{\max}}{A} \quad [\text{MPa}]$$

Vysvětlivky: F_{\max} – nejvyšší zaznamenané zatížení [N]

A – tlačena plocha průřezu [mm^2]



Obrázek 22: Ukázka zkoušky pevnosti v tlaku za studena

Celková délková změna sušením a pálením

Při výpalu dinasu, z důvodu objemovým změn, dochází ke změně rozměrů po výpalu dinasu. Pro výpočet celkové délkové změny zkušebních vzorků musíme znát rozměry zkušebních vzorků po odlisování a po výpalu. Procentuální nárůst délky vzorku stanovujeme dle vzorce.

$$DC = \frac{l_p - l_z}{l_z} \cdot 100 \quad [\%]$$

Vysvětlivky: l_p – délka vzorku po výpalu s přesností na 0,01 mm

l_z – délka vzorku po odlisování s přesností na 0,01 mm

Stanovení pevnosti v ohybu při teplotě místnosti

Pevnost v ohybu stanovujeme na Michaelisově přístroji s roztečí podpěrných břitů $l = 80$ mm a poměrem 1:50. Zkušební vzorky musíme změřit s přesností na 0,01 mm. Před vlastní zkouškou je třeba nejdříve upravit vzorek tak, aby v Michaelisově přístroji byl podepřen v celé své šířce. Celkové zatížení zjistíme zvážením brokové zátěže. Pevnost vypočteme dle následujícího vztahu.

$$f_{cf} = \frac{3 \cdot F \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad [\text{MPa}]$$

Vysvětlivky: F – působící síla [N]

l – vzdálenost podpěr [mm]

b – šířka průřezu [mm]

h – výška průřezu [mm]



Obrázek 23: Michaelisův přístroj

Stanovení zdánlivé teoretické hustoty

$$ZH_{\text{teoreticky}} = \frac{x \cdot \rho}{100} \quad [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$$

Vysvětlivky: x – procentuální zastoupení modifikačních fází křemene [%]

ρ – hustota dané modifikační fáze křemene [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]

Mineralogické složení

Rentgenová difrakční analýza pro zkoumané vzorky byla provedena ve firmě P-D refractories CZ a.s. v závodě Dinaska Svitavy. Vyhodnocení difraktometrů bylo provedeno podle RTG tabulek. Sledované minerály obsažené v dinasu, kterým připadají příslušné mezimřížkové vzdálenosti a daný úhel 2θ jsou uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 5: Hodnoty zkoumaných minerálů

β-křemen			β-cristobalit			γ-tridymit		
d [mm]	I/I ₀	2θ [°]	d [mm]	I/I ₀	2θ [°]	d [mm]	I/I ₀	2θ [°]
0,4260	35	20,8	0,4040	100	22,0	0,4300	100	20,6
0,3343	100	26,6	0,3138	12	28,5	0,4080	80	21,8
0,2458	12	36,6	0,2845	14	31,4	0,3810	80	23,3
			0,2489	18	36,1	0,3250	20	27,4
			0,2468	6	36,4	0,2960	40	30,2
						0,2470	60	36,4

Kontrakčně dilatační termická analýza (DKTA)

Kontrakčně dilatační termická analýza stanovuje nevratné změny, vznikající fyzikálním a chemickým působením, dochází k nim v průběhu ohřevu a chlazení zkušební vzorku. Analýza byla provedena ve zkušební laboratoři ÚTHD FAST VUT v Brně.

5.2 Suroviny

Křemence: Mirna dovážené ze Slovinska, použité frakce 0 – 1 mm, 1 – 2 mm, 2 – 3 mm.

Křemičitý písek: frakce 0 – 1 mm, označení PR 32.

Křemičitá moučka: křemičitý písek pomletý pod 0,09 mm, který se přidává pro zlepšení křivky zrnitosti u drobných frakcí.

Mikrosilika: využíváme pro zlepšení křivky zrnitosti v surovinové směsi.

Vápenný hydrát Ca(OH)₂: prášková forma, funguje jako mineralizátor a slouží k získání manipulačních pevností výlisku.

Plastifikátor: superplastifikátor od firmy BASF označení RH701/ACE442.

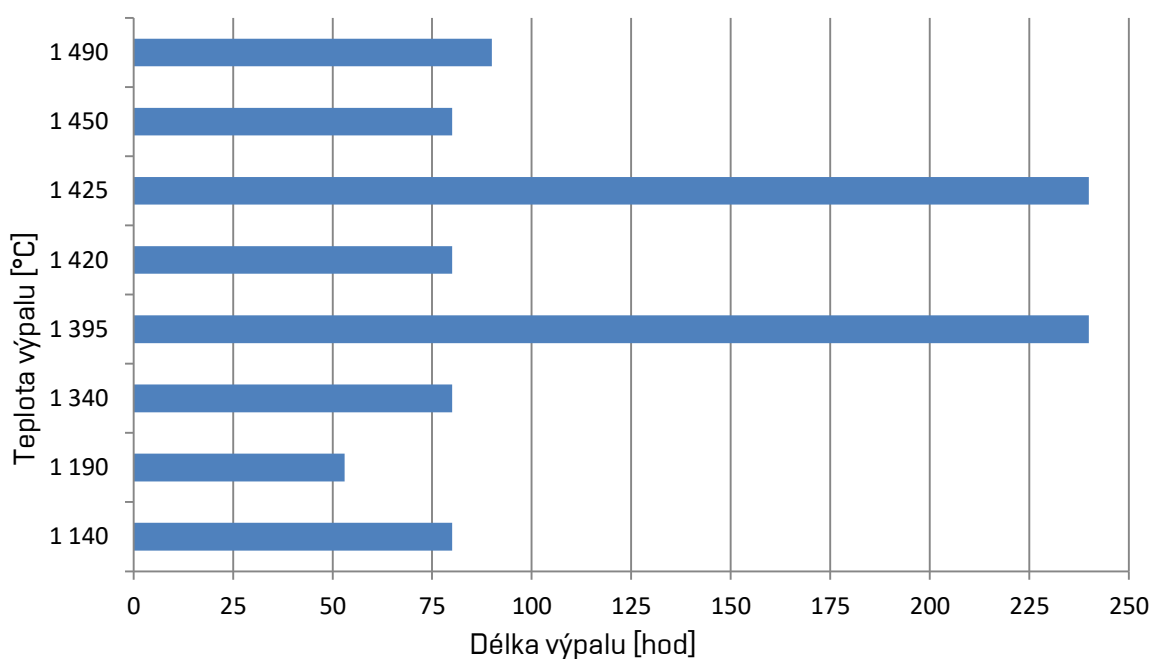
Složení receptury pro zkušební vzorky:

Tabulka 6: Procentuální složení receptury

Křemence Mirna dovážené ze Slovinska	60 %
Křemičitý písek frakce 0 - 1 mm	40 %
Sulfitový výluh, Železité odprašky, Vápenný hydrát Ca (OH) ₂	7,5 %

5.3 Příprava zkušebních vzorků

Bylo vytvořeno 8 zkušebních vzorků stejné receptury o rozměru 110 · 221 · 73 mm. Zkušební vzorky byly vyrobeny ve firmě P-D refractories CZ a.s. v závodě Dinaska Svitavy. Všechny vzorky byly stejně vylisované a vysušené. Každý zkušební vzorek byl vypálen na jinou teplotu výpalu, s různě dlouhou izotermickou výdrží. Vzorky byly vypáleny ve dvou provozech a to ve Svitavách a ve Velkých Opatovicích, tyto závody patří pod společnost P-D refractories CZ a.s.



Obrázek 24: Teplota výpalu a délka výpalu zkušebních vzorků

Tabulka 7: Údaje o zkušebních vzorcích

Označení vzorku	Tunelová pec	Teplota výpalu [°C]	Doba výpalu [hod]
1 140/80	Velké Opatovice	1 140	80
1 190/53	Svitavy	1 190	53
1 340/80	Velké Opatovice	1 340	80
1 395/240	Svitavy	1 395	240
1 420/80	Velké Opatovice	1 420	80
1 425/240	Svitavy	1 425	240
1 450/80	Velké Opatovice	1 450	80
1 490/90	Velké Opatovice	1 490	90

5.4 Výsledky a vyhodnocení

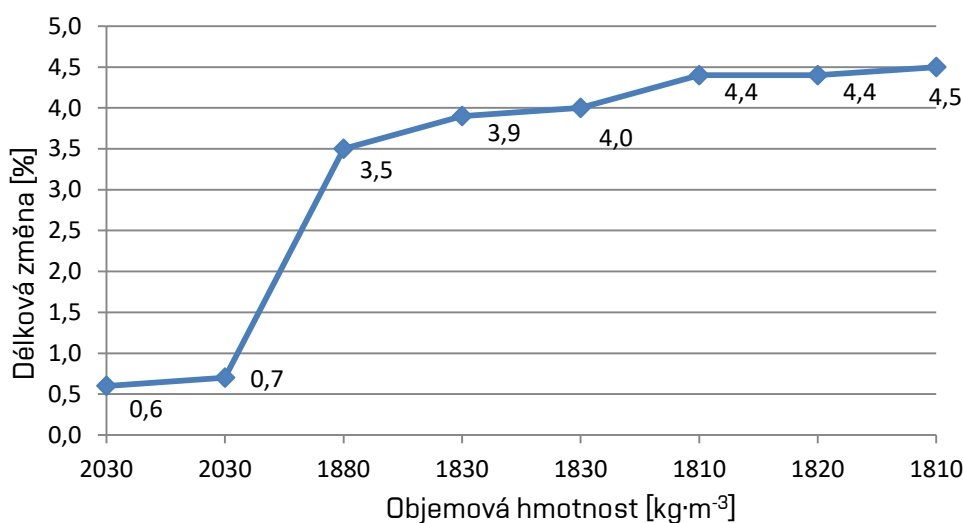
Na zkušebních vzorcích byly provedeny zkoušky uvedené v kapitole 5.1. Vyhodnocené výsledky prováděných zkoušek jsou uvedeny v tabulkách a grafech.

Tabulka 8: Základní zkoušené vlastnosti

Označení vzorku	OH [kg · m ⁻³]	OH _{hydrostaticky} [kg · m ⁻³]	NV [%]	PZ [%]	ZH [kg · m ⁻³]	f _c [MPa]	f _{cf} [MPa]	DC [%]
1 140/80	2 020	2 030	10,6	21,5	2 590	12,7	2,41	0,7
1 190/53	2 030	2 030	10,7	21,7	2 590	11,3	1,72	0,6
1 340/80	1 860	1 880	10,9	20,5	2 360	16,7	4,67	3,5
1 395/240	1 840	1 830	11,3	20,7	2 310	35,9	8,12	4,0
1 420/80	1 810	1 820	11,8	21,5	2 320	13,8	4,30	4,4
1 425/240	1 820	1 830	11,3	20,7	2 310	31,4	9,23	3,9
1 450/80	1 810	1 810	12,1	21,9	2 320	26,2	6,83	4,4
1 490/90	1 800	1 810	12,0	21,7	2 320	26,4	4,97	4,5

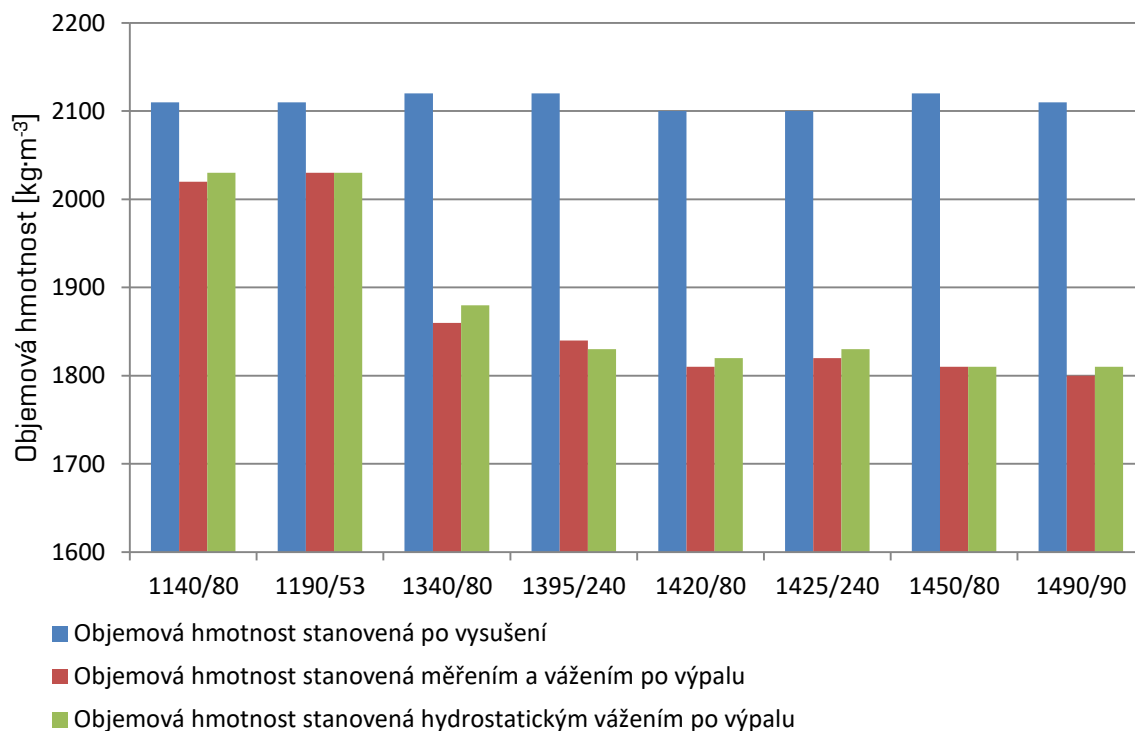
Objemová hmotnost

Celkové délkové změny po výpalu jsou závislé na objemové hmotnosti po výpalu. Závislost můžeme vidět na obrázku 25, kde se vzrůstající délkovou změnou klesá objemová hmotnost. U výpalu dinasu dochází se vzrůstající teplotou výpalu a dobou výpalu ke snižování objemové hmotnosti.



Obrázek 25: Závislost délkových změn na objemové hmotnosti po výpalu

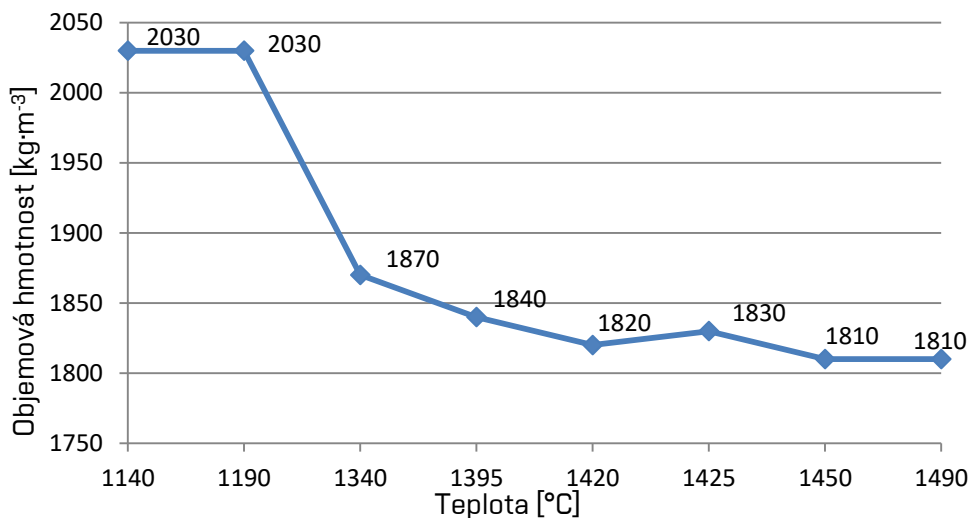
Objemová hmotnost je velmi důležitý parametr pro hodnocení kvality dinasů. Na objemové hmotnosti závisí další vlastnosti určované jako nasákavost a pórovitost. Stanovení bylo provedeno na dvou typech vzorků – na vysušených vzorcích měřením a vážením a na vypálených vzorcích. U vypálených vzorků bylo využito měření a vážení a hydrostatické vážení.



Obrázek 26: Porovnání objemových hmotností

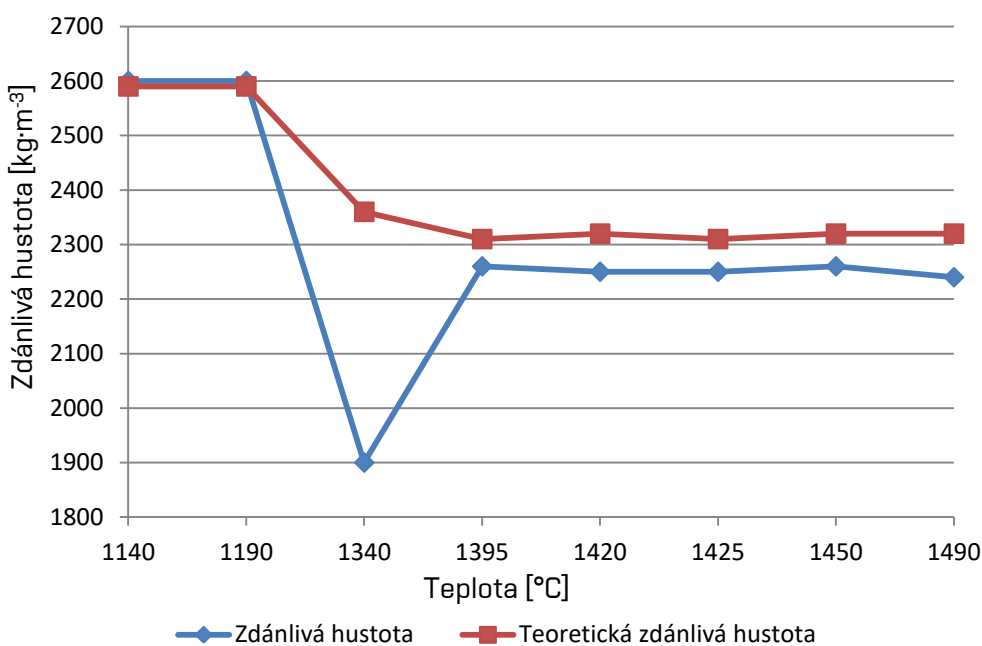
Na obrázku 26 můžeme vidět, že objemová hmotnost stanovená měřením a vážením má skoro totožné výsledky jako objemová hmotnost stanovená hydrostatickým vážením. Rozdílná objemová hmotnost na vypálených vzorcích je způsobena rozdílnou teplotou výpalu a délkou prováděného výpalu. U vzorků, které mají delší dobu výpalu nebo vzorky, které dosahují, co nejvyšší teploty výpalu u nich můžeme pozorovat největší rozdíly v objemové hmotnosti sušením a objemové hmotnosti vypáleného vzorku. U vzorků s delší dobou výpalu dochází k dokonalejší přeměně křemene na jeho modifikace tridymit a cristobalit, ty nabývají většího objemu než křemen. Proto objemová hmotnost s délkou výpalu klesá. Názornou ukázkou je vzorek s teplotou výpalu 1 395 °C, který má nejdelší dobu výpalu 240 h a vzorek vypálen na teplotu 1 190 °C s dobou výpalu 53 hodin, která způsobuje nejvyšší objemovou hmotnost, protože nedochází k tak rychlé přeměně křemene na jeho modifikace. Objemová hmotnost stanovená na vzorcích po vysušení, vychází u všech vzorků téměř totožná. Plyne

z toho, že všechny vzorky byly vylisovány ve stejné formě za stejného lisovacího tlaku a sušeny za stejných podmínek.



Obrázek 27: Závislost průměrné objemové hmotnosti po výpalu na teplotě výpalu

Závislost objemové hmotnosti po výpalu na teplotě výpalu, která je zobrazena na obrázku 27 vidíme, že se vzrůstající teplotou výpalů dochází ke snižování objemové hmotnosti. Závisí to na mineralogickém složení daných vzorků. Křemen má mnohem vyšší hustotu než minerály tridymit a cristobalit. Křemen má hustotu $\rho = 2\,650\text{ kg/m}^3$, tridymit $\rho = 2\,280\text{ kg/m}^3$ a cristobalit $\rho = 2\,270\text{ kg/m}^3$. Z toho vyplývá, že u vzorků s dokonalejší přeměnou, kde je minimální obsah zbytkového křemene, který má nejvyšší hustotu dochází ke snížení objemové hmotnosti.

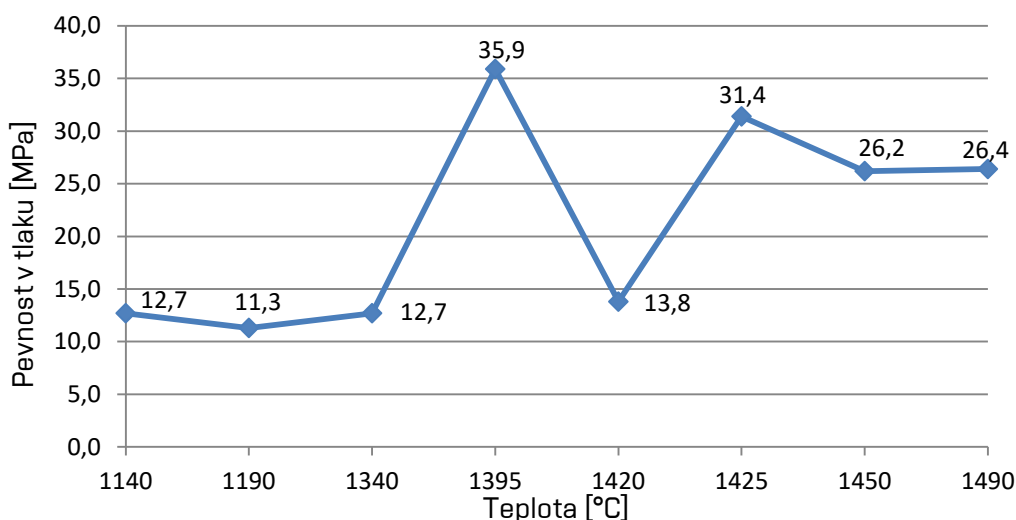


Obrázek 28: Závislost zdánlivé hustoty na teplotě výpalu

Obrázek 28 znázorňuje graficky závislost zdánlivé hustoty na teplotě výpalu. Hodnoty zdánlivé hustoty byly zjištěny hydrostatickým vážením a teoretickým výpočtem. Teoretická zdánlivá hustota byla vypočtena dle procentuálního zastoupení jednotlivých modifikačních fází ve vzorku, kdy u každého známe danou hustotu. Z obrázku 28 můžeme vidět, že zdánlivé hustoty vyšly téměř totožné, až na jeden zkušební vzorek, kde došlo k velkému vychýlení, což bude způsobeno chybou měření. U ostatních vzorků vychází velmi podobné hodnoty. Příčinou rozdílných výsledků jsou možné chyby u jednotlivých použitých metod.

Pevnost v tlaku

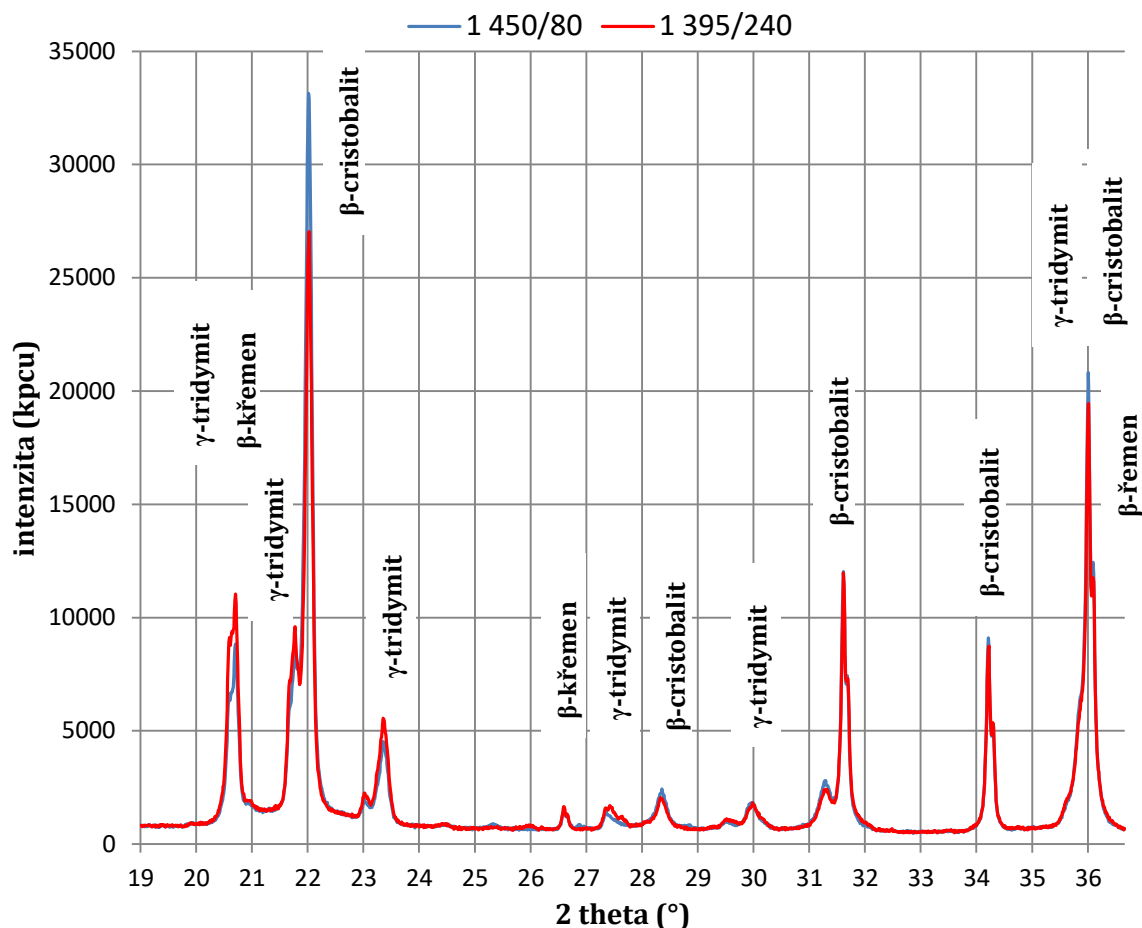
Pevnost v tlaku vychází velmi rozdílná z důvodu rozdílných teplot výpalu a délky výpalu jednotlivých vzorků.



Obrázek 29: Závislost pevnosti v tlaku na teplotě výpalu

Z obrázku 29 můžeme vidět, že nejvyšších pevností v tlaku dosahují vzorky s nejdelší dobou výpalu a zároveň s nejnižší zdánlivou pórovitostí. Vzorky vypálené na nejvyšší teplotu mají také vysoké pevnosti v tlaku. Nejhorší pevnosti v tlaku dosahují vzorky, které byly vypáleny na nejnižší teplotu výpalu a zároveň na nejkratší dobu. Můžeme také vidět, že dochází při vzrůstající teplotě k poklesu pevností, jako nejvhodnější teplota se tedy jeví 1395 °C, při které vychází nejvyšší pevnost v tlaku.

v důsledku delšího výpalu, kdy dochází k dokonalejší přeměně β -křemene. Rozdílné je i procentuální zastoupení β -cristobalitu, kde se vyskytuje ve větším podílu. Rozdílnost v procentuálním zastoupení β -cristobalitu je názorně vidět na velikosti píku β -cristobalitu v difraktogramu.



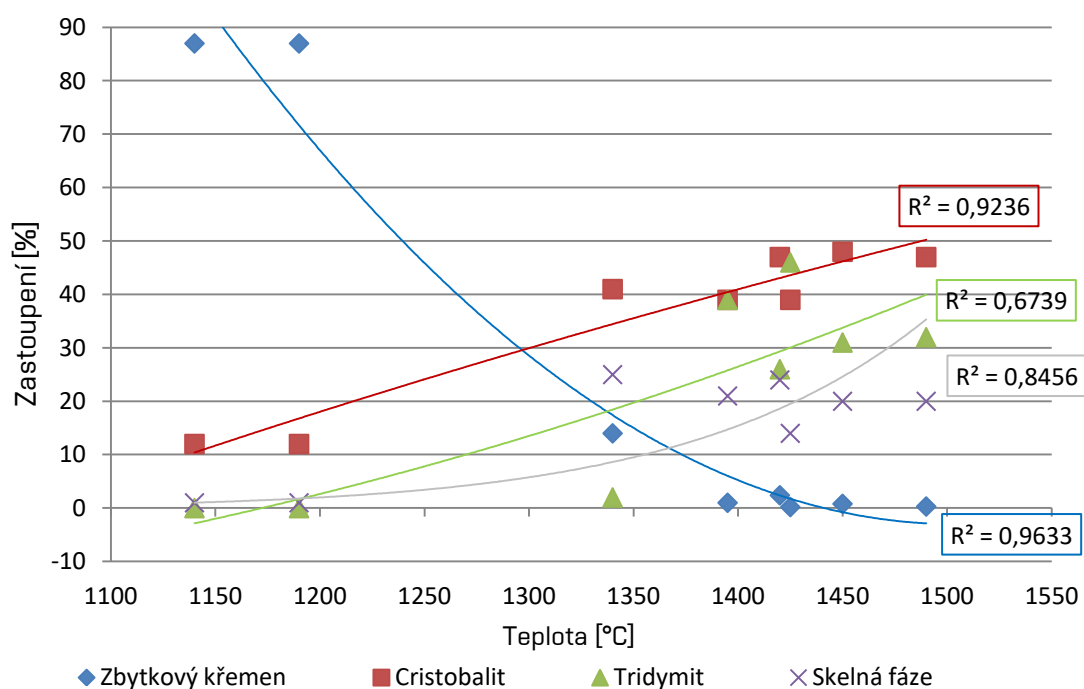
Obrázek 31: Difraktogram zkušebních vzorků 1 450/80 a 1 395/240

Obrázek 31 zobrazuje dva vzorky s velmi podobným zastoupením jednotlivých modifikačních fází křemene. Z difraktogramu můžeme vidět, že hodnoty píku jsou téměř totožné. Vzorky se liší v obsahu β -cristobalitu a γ -tridymitu, což můžeme vidět na hodnotě největšího píku β -cristobalitu. Ve vzorku s nižší teplotou výpalu je vyšší zastoupení obsahu γ -tridymitu, z důvodu delší doby výpalu vzorku, kdy ve vzorku ubývá β -cristobalit a vytváří se γ -tridymit. Můžeme tedy říct, že pro dosažení kvality dinasů z hlediska mineralogického složení je lepší delší doba výpalu, kdy se na úkor β -cristobalitu tvoří γ -tridymit. Ostatní difraktogramy zkušebních vzorků jsou uvedené v přílohách.

Tabulka 9: Zastoupení jednotlivých modifikačních fází křemene ve vzorcích

Označení vzorku	Zbytkový křemen [%]	Cristobalit [%]	Tridymit [%]	Skelná fáze [%]
1140/80	87	12	–	1
1190/53	87	12	–	1
1340/80	14	41	2	25
1395/240	1	39	39	21
1420/80	2,4	47	26	24
1425/240	0,2	39	46	14
1450/80	0,8	48	31	20
1490/90	0,3	47	32	20

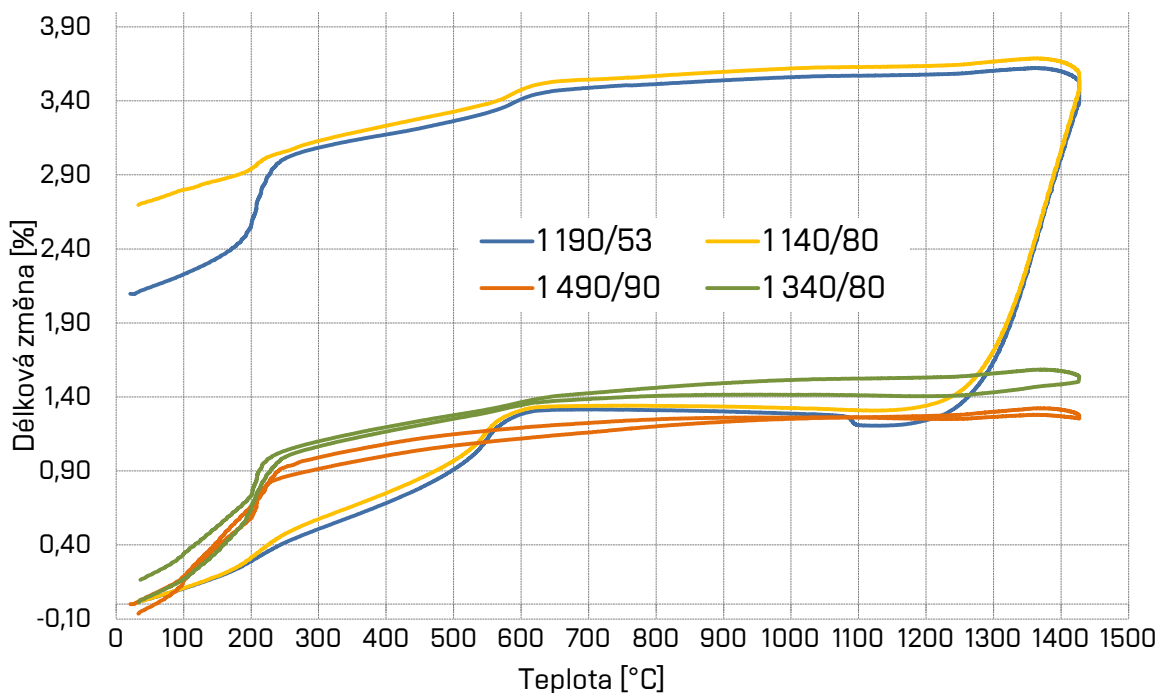
Z tabulky 9 můžeme vidět, že u vzorků s nejdelší dobou výpalu vychází nejvyšší obsah γ -tridymitu, což je způsobeno dokonalou pomalou přeměnou β -křemene. Vyšší obsah γ -tridymitu způsobuje úbytek β -cristobalitu.



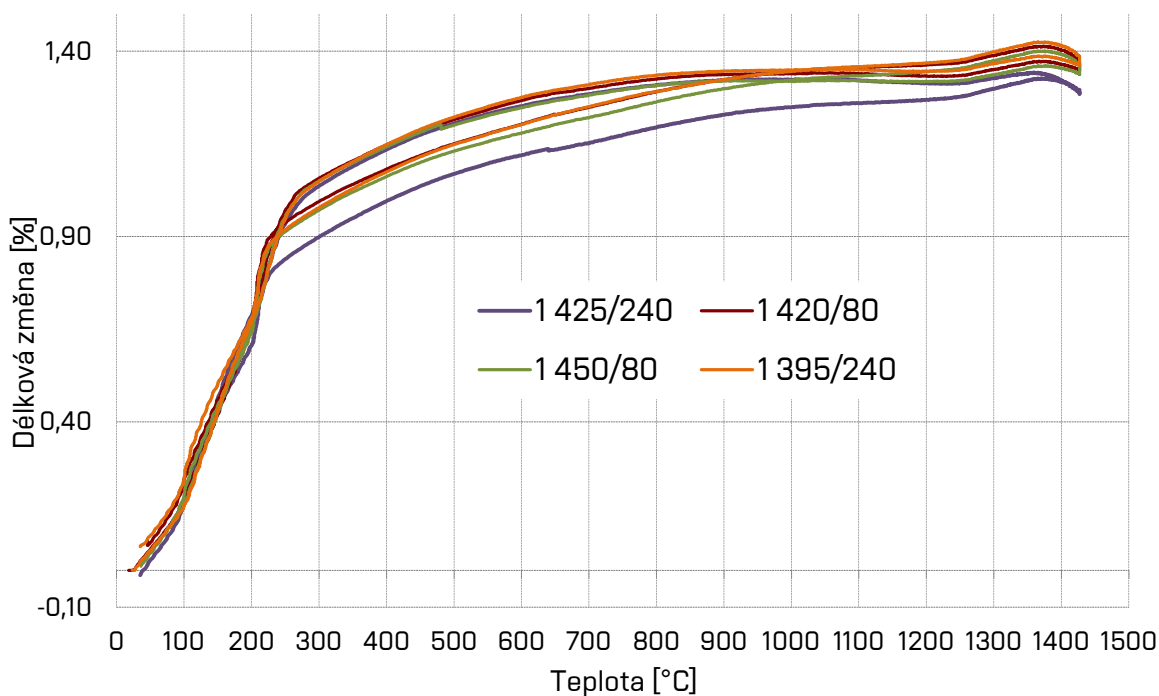
Obrázek 32: Závislost obsahu minerálů na teplotě výpalu

Z obrázku 32, na kterém je zobrazena závislost obsahu minerálů na teplotě výpalu, je patrné, že s rostoucí teplotou výpalů dochází k úbytku zbytkového β -křemene. Okolo teploty 1 400 °C je obsah zbytkového β -křemene minimální. S dalším nárůstem teploty už nedochází k výraznějším výkyvům. U zbylých minerálů s rostoucí teplotou dochází ke zvyšování obsahu jednotlivých minerálů.

Kontrakčně dilatační termická analýza (DKTA)



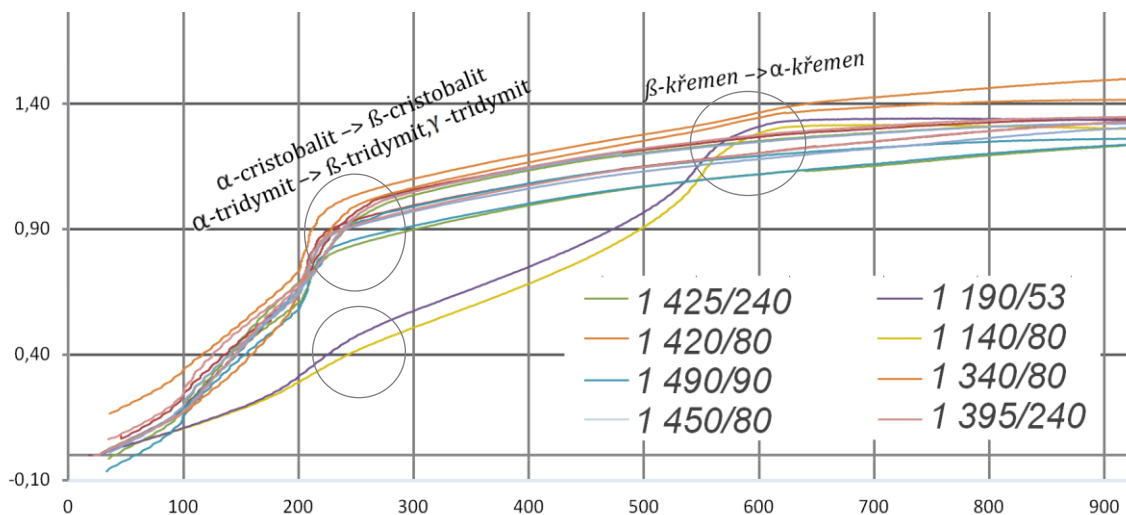
Obrázek 33: Průběh délkových změn v závislosti na teplotě (a)



Obrázek 33: Průběh délkových změn v závislosti na teplotě (b)

Z obrázku 33 můžeme vidět, že největších dodatečných délkových změn dosahují dva zkušební vzorky, které obsahují nejvíce zbytkového β -křemene. U těchto vzorků dochází k největším délkovým změnám v oblasti 1200 °C až 1420 °C

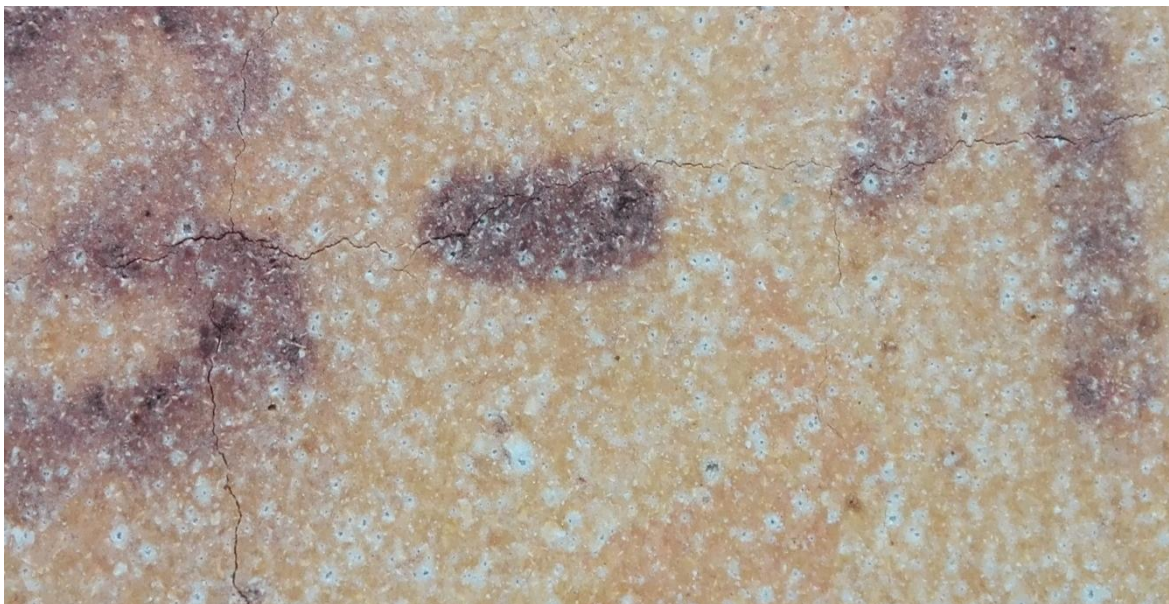
z důvodu dodatečné přeměny z α -křemene na α -cristobalit a α -tridymit. Vzorky s vypalovací teplotou pod 1 200 °C neobsahují žádný γ -tridymit, protože γ -tridymit se začíná tvořit až nad teplotou 1 200 °C. Pro dinas je nezbytné, aby obsahoval určitý podíl γ -tridymitu. Zkušební vzorek 1 340/80 obsahuje 14 % zbytkového β -křemene a na obrázku 33 tedy můžeme vidět, že opět dochází k nárůstu délkové změny v oblasti 1 200 °C až 1 420 °C, ale není už tak velká z důvodu vyšší teploty výpalu. Z obrázku 33 můžeme vidět, že u zbylých 5 zkušebních vzorků se jednotlivé křivky značně překrývají a mají tedy velmi podobné délkové změny. Jako nejvhodnější se jeví ty, u kterých vychází délková změna v rozmezí 0,90 až 1,40 %. Pro použití do provozu mají nejlepší vlastnosti zkušební vzorky s teplotou výpalu 1 395 až 1 490 °C, u kterých dochází k nejmenším délkovým změnám při zahřívání. Další nutný faktor, který je délka výpalu, musíme pečlivě pozorovat, jak se projevuje na další vlastnosti v ostatních prováděných zkouškách. V teplotním intervalu 1 350 °C až 1 450 °C se snažíme o co nejpomalejší zahřívání, čím pomaleji zahříváme, tím více γ -tridymitu se z taveniny tvoří a zároveň ubývá β -cristobalitu. To má za následek menší riziko tvoření trhlin u dinasu. Při chlazení v teplotním intervalu 600 °C až 500 °C dochází k určitému skoku v délkovém smrštění, které je způsobeno zbytkovým nepřeměněným křemenem, cílem je dosažení co nejmenšího obsahu zbytkového β -křemene.



Obrázek 34: Detail délkových změn do 900 °C

Z obrázku 34 můžeme vidět, že při teplotě 573 °C kdy dochází k modifikační přeměně z nízkoteplotního β -křemene na vysokoteplotní α -křemen dochází k větším délkovým změnám než u ostatních zkušebních vzorků. V rozmezí teplot 600–700 °C dochází v pevné fázi k reakci SiO_2 a CaO za vzniku sloučeniny $\beta\text{-}2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ a $3 \text{CaO} \cdot 2 \text{SiO}_2$, kdy

dochází nepatrně ke zvýšení pevnosti. K dalšímu mírnému zvýšení pevností dochází při teplotě zhruba 830 °C. Při chlazení v intervalu 300 °C až 170 °C dochází k dalším délkovým změnám, které jsou způsobeny vratnými změnami $\alpha \rightarrow \beta$ cristobalit, které nabývají větších změn než γ -tridymit, který má vratné změny rozložené do dvou fází $\alpha \rightarrow \beta$, $\beta \rightarrow \gamma$ a proto mají menší objemové změny než β -cristobalit.



Obrázek 35: Vzorek 1 420/80

Na obrázku 35 můžeme vidět značné popraskání vzorku s teplotou výpalu 1 420 °C a délkou výpalu 80 hodin. Popraskání zkušebního vzorku je způsobené délkou výpalu, protože dochází k rychlému výpalu a rychlému chlazení, které se projeví vznikem trhlin u vzorku. Proto vzorky nemůže hodnotit jen podle dilatačních křivek, u kterých se jeví průběhy smrštění podobně. Ale jak vidíme na obrázku 35, dochází u vzorků s nižší délkou výpalu ke vzniku trhlin.

6 Závěr

Hlavním cílem této bakalářské práce bylo posoudit vliv výpalu na mineralogické složení dinasu a jeho délkové změny neboli dilataci za zvýšených teplot.

V teoretické části práce je charakterizován hutný dinas. Je popsán přesný technologický postup výroby od výběru surovin až po výpal a chlazení dinasových výrobků. Poté jsou rozebrány hlavní oblasti použití dinasových tvarovek a to zejména pro výstavbu koksárenských baterií, sklářský průmysl a pro ohříváče vysokopecního větru. Dále je popsáno chování oxidu křemičitého v žáru. Oxid křemičitý je základním prvkem dinasu, tvoří ho až z 99 %. V poslední části teoretické práce jsou rozebrány důležité vlastnosti dinasu, kterými zjišťujeme výslednou kvalitu.

V praktické části práce byly provedeny zkoušky pro stanovení základních vlastností zkušebních vzorků. Mezi tyto zkoušky patří např. určení objemové hmotnosti, nasákavosti, zdánlivé pórovitosti, zdánlivé hustoty a další. Mezi dvě hlavní prováděné zkoušky, které byly cílem práce, patří rentgenová difrakční analýza a kontrakčně dilatační termická analýza. Pomocí těchto zkoušek se snažíme najít kompromis ve složení jednotlivých modifikací křemene, tridymitu a cristobalitu v SiO_2 .

Z rentgenové difrakční analýzy bylo zjištěno, že s rostoucí teplotou dochází ke ztrátě nežádoucího zbytkové β -křemene. Za nejméně kvalitní vzorky z hlediska mineralogického složení lze považovat vzorky s označením 1 140/80 a 1 190/53, které obsahují největší podíl zbytkového β -křemene, což negativně působí na objemové změny. Obsah zbytkového křemene v dinasu patří mezi hlavní rizika, kterým se snažíme předejít. Hlavním cílem je, aby zbytkový obsah β -křemene byl co nejnižší. Dále bylo zjištěno, že s rostoucí teplotou a délkou výpalu se zvyšuje obsah γ -tridymitu, který vykazuje nejmenší objemové změny při změně teploty. Pro použití dinasu ve vyzdívkách požadujeme co nejmenší objemové změny, proto se snažíme o co nejlepší obsah γ -tridymitu ve složení. Největší podíl γ -tridymitu obsahují vzorky 1 395/240 a 1 425/240. Závislost objemové hmotnosti po výpalu na teplotě výpalu je závislá na mineralogickém složení daných vzorků. β -Křemen má mnohem vyšší hustotu než minerály γ -tridymit a β -cristobalit, z toho vyplývá, že u vzorků s dokonalejší přeměnou, kde je minimální obsah zbytkového β -křemene, který má nejvyšší hustotu dochází ke snížení objemové hmotnosti. Např. u vzorku 1 425/240, kde je minimální obsah

zbytkového β -křemene, vychází objemová hmotnost $1\,820\text{ kg/m}^3$. U vzorku 1140/80, který má vysoký obsah zbytkového β -křemene vychází objemová hmotnost $2\,020\text{ kg/m}^3$.

Z výsledků kontrakčně dilatační termické analýzy je prokazatelné, že při nižší teplotě výpalů dochází k největším délkovým změnám vzorků. U vzorků 1140/80 a 1190/53 je prokazatelné, že došlo k rychlé a nedokonalé přeměně β -křemene. Při těchto teplotách nedochází ke vzniku γ -tridymitu, proto musíme pro výpal dinasu používat vyšší teplotu a delší dobu výpalu. Vzorky s nejdelší dobou výpalu mají nejvyšší procentuální zastoupení γ -tridymitu jsou to vzorky 1395/240 a 1425/240. Vzorky nemůžeme hodnotit jen podle dilatačních křivek, protože nám do výsledků vstupuje další řada faktorů nejen teplota výpalu, ale také doba výpalu. Např. u delší doby výpalu vycházejí vyšší pevnosti v tlaku za studena než u vzorků se stejnou teplotou výpalu ale kratší dobou výpalu. Dále u vzorků dochází ke vzniku trhlin, což je způsobeno nevhodnou délkou výpalu, protože dochází k rychlému výpalu a rychlému chlazení. Nejvíce popraskané vzorky se jevily ty, které obsahovali nejvíce zbytkového β -křemene, a zároveň měly nejkratší izotermickou výdrž.

Literatura:

- [1] PYTLÍK, P., SOKOLÁŘ, R. Stavební keramika technologie, vlastnosti a využití, Brno 2002, ISBN 80-7204-234-3
- [2] NEVŘİVOVÁ, L. Studium mikrostruktury žárovzdorných materiálů. Disertační práce. VUT v Brně 2005. 152s.
- [3] MASARYKOVA UNIVERZITA. Současný stav poznání tzv. dinasových křemenců v Podkrušnohoří. Lukáš Bartes [citováno 19. 1. 2018]
Dostupné z: https://is.muni.cz/th/356610/prif_b/reserse.pdf
- [4] NEVŘİVOVÁ, L.; LANG, K.; KOTOUČEK, M.; DVORÁK, S.; VAŠICA, L. Ohřivače vysokopečního větru (OV) – dinas v OV a jeho vývojový trend. In Hutní keramika 2013.
- [5] PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA, UNIVERZITA PALACKÉHO – Katedra geologie DOLNÍČEK ZDENĚK, Metody laboratorního výzkumu, Olomouc 2005.
- [6] ČSN 72 1083 – 6, Termické rozbory keramických surovin – Část 6: Kontrakčně dilatační termická analýza.
- [7] STAROŇ Jozef, TOMŠŮ František. Žiaruvzdorné materiály: výroba, vlastnosti, použitie, 2000.
- [8] PALIČKA JAROSLAV, Diplomová práce, Hodnocení jakosti dinasových výrobků pro koksárenské baterie, 2012.
- [9] KOTOUČEK, M., VAŠIČA, L., NEVŘİVOVÁ, L., Tradiční žárovzdorný materiál pro koksárenské baterie. Vysoká škola chemicko – technologická v Praze, 2012.
- [10] KUTZENDÖRFER, J., Žárovzdorné materiály, Díl I Základní pojmy, rozdělení, vlastnosti. Praha: ČSVTS - Silikátová společnost České republiky, 2008.
- [11] LANG, K., Žárovzdorné materiály, Díl II hlinitokřemičité materiály. Praha : ČSVTS - Silikátová společnost České republiky, 2010.
- [12] BUDNIKOV, P. Technologie keramiky a žárovzdorného zboží, Praha 1960
- [13] HLAVÁČ, J. Základy technologie silikátů, Vydavatelství SNTL Praha, 1981.
- [14] PAVLÍKOVÁ, M., Chemie stavebních látek, Praha 2009.
- [15] FRIC, Jan. Možnosti zvýšení užitečných vlastností lehčeného cihlářského střepe. Diplomová práce. VUT v Brně 2013. 70s.

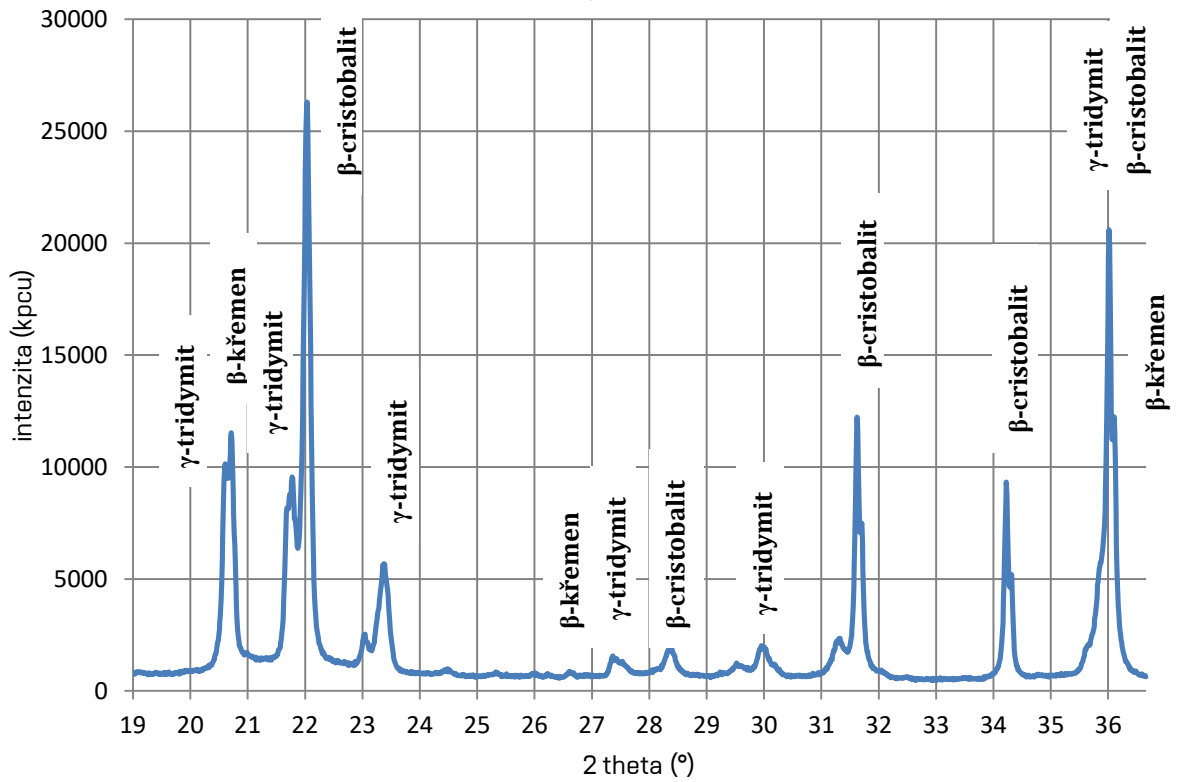
- [16] VONDŘÍČKOVÁ, Veronika. Uplatnění kamenné prosívky jako ostřiva ve střepeu pálených střešních tašek. Diplomová práce. VUT v Brně 2012. 93 s.
- [17] GREGEROVÁ, M.; Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta MU v Brně. Technologie skripta. [citováno 19. 1. 2018]
Dostupné z: http://petrol.sci.muni.cz/Technolitologie/skripta/cesky/technolitologie-skripta.htm#_Toc93479447
- [18] ARCELOR MITTAL OSTRAVA a.s., Dva nové ohříváče větru. [citováno 17. 1. 2018]
Dostupné z: <http://www.arcelormittal.cz/pdf/29-10-2015.pdf>
- [19] SOKOLÁŘ, R. Prezentace speciální keramika - Žárovzdorné materiály, VUT Brno. [citováno 17. 1. 2018]
- [20] KOTOUČEK, M.; NEVŘIVOVÁ, L.; LANG, K.; VAŠIČKA, L.; KOVÁŘ, P. ZBORNÍK REFERÁTOV PROCEEDINGS. Hutný dinas-vlastnosti, výroba a perspektivy. 206s. ISBN 978-80-553-0899-9.
- [21] TATIČ, M.; FROHLICHOVÁ, M.; Žiaruvzdorné materiály v černej metalurgii, 2012. ISBN: 978 – 80 – 553 – 0906 – 4.
- [22] HANYKÝŘ, V., Technologie keramiky, Hradec Králové: Vega, 2000.
- [23] KONTA, JIŘÍ; Keramické a sklářské suroviny, Praha: Univerzita Karlova, 1982.
- [24] Dostupné z: <http://www.lizmontagens.com/pt/certificacoes/202-qualidade> [citováno 19. 1. 2018]
- [25] Dostupné z: <http://www.paulwurth.com/News-Media/News-and-Archives/Final-acceptance-certificate-for-Sumitomo-Coke-Oven-Plant> [citováno 24. 1. 2018]
- [26] Dostupné z: <http://www.bpress.cn/im/2014/12/page/35401/> [citováno 17. 2. 2018]
- [27] Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844607001131> [citováno 9. 12. 2017]
- [28] Dostupné z: http://minerals.caltech.edu/Mineral_Pictures/Tridymite_Oregon_750_x.jpg [citováno 9. 2. 2018]
- [29] Dostupné z: http://minerals.caltech.edu/Mineral_Pictures/Cristobalite_Mayen_Germany_125x.jpg [citováno 9. 2. 2018]
- [30] Dostupné z: <https://tpm.fsv.cvut.cz/fv/pdf/dilatometr.pdf> [citováno 9. 2. 2018]
- [31] LACH, LANG, NOVOTNÝ: Fázové složení mikrostruktury některých našich a zahraničních dinasových výrobků; Stavivo 64; 1986; 343 – 352

- [32] Kratochvíl B., Švorčík V., Vojtěch D., Úvod do studie materiálů. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. 2005. str. 35.
- [33] TOMŠŮ, F.; ČERMÁK, A. Šamot a dinas. SVTL Bratislava 1964, str. 188-262.
- [34] LACH, V.; KUNC, J. Conversion of quartz in silica bricks. Stavební fakulta VUT v Brně, 1994.
- [35] NEVŘISOVÁ, L.; LANG, K.; KOTOUČEK, M., Posouzení vlastností dinasových vyzdívek topné stěny velkoprostorové koksárenské baterie po 20 letech provozu

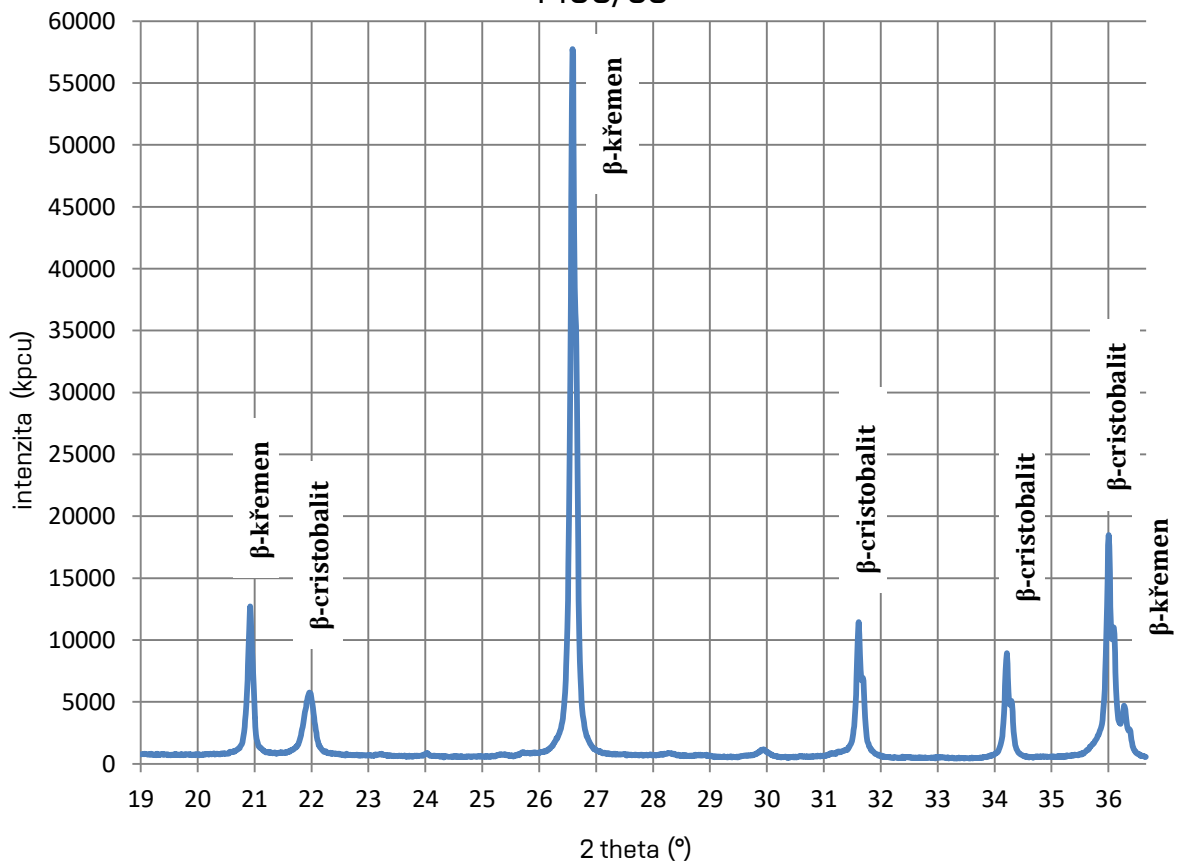
Přílohy

Vyhodnocené difraktogramy z rentgenové difrakční analýzy

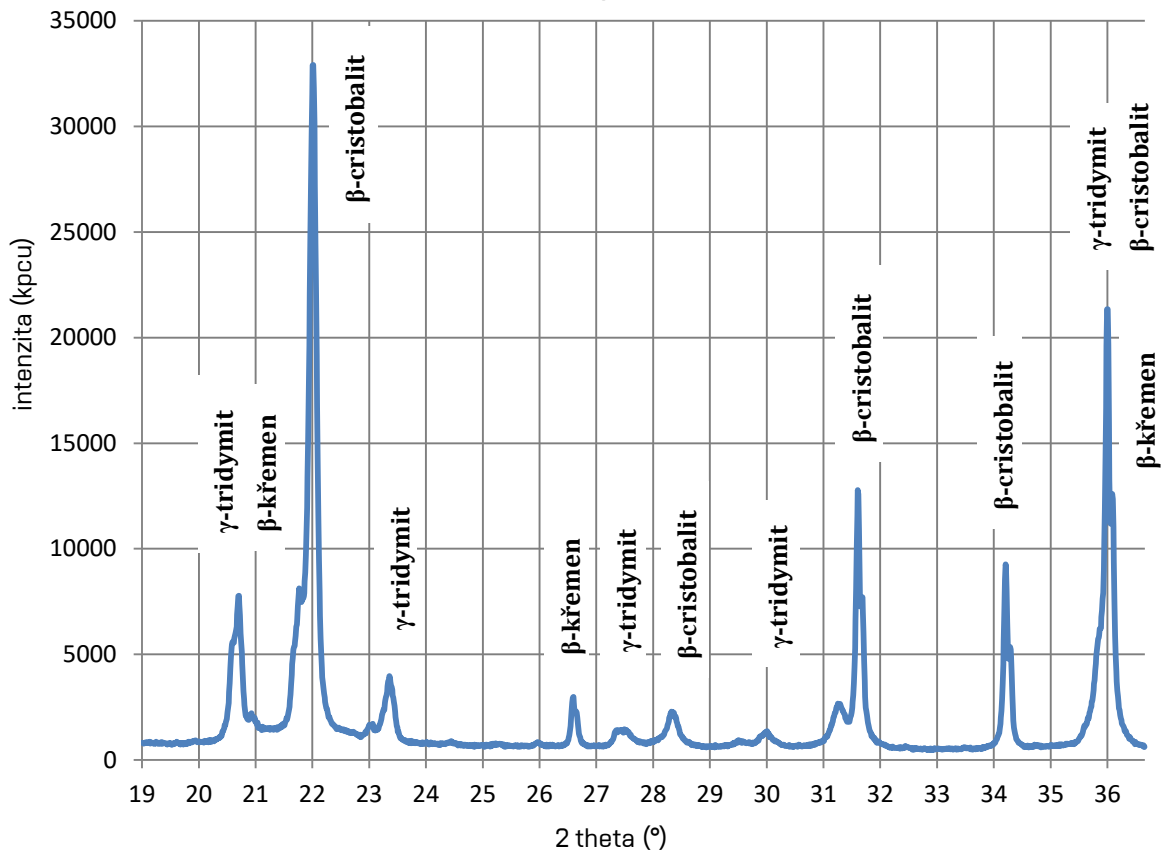
1 425/240



1 190/53



1 420/80



1 140/80

