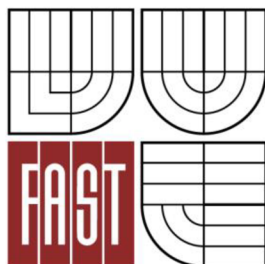


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ
ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A
DÍLCŮ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING
INSTITUTE OF TECHNOLOGI OF BUILDING MATERIALS AND
COMPONENTS

POUŽITÍ MINERALIZÁTORŮ V PROCESU PŘÍPRAVY DINASOVÉ HMOTY

MINERALIZERS USING IN THE SILICA MATERIALS PRODUCTION PROCESS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. JAN MAŇÁK

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. LENKA NEVŘIVOVÁ, Ph.D.

BRNO 2014



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 Bc. Jan Maňák

Název Použití mineralizátorů v procesu přípravy dinasové hmoty

Vedoucí bakalářské práce Ing. Lenka Nevřivová, Ph.D.

Datum zadání bakalářské práce 30. 11. 2013

Datum odevzdání bakalářské práce 30. 5. 2014

V Brně dne 30. 11. 2013

.....
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. ROUTSCHKA 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, 274 s.
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.

Zásady pro vypracování

Křemičitý žárovzdorný materiál dinas obsahuje až 99% SiO₂. Je využíván v hutním, koksárenském a sklářském průmyslu, vyrábí jako materiál hutný i jako materiál tepelně izolační. U hutného dinasu je jeho životnost ovlivněna především jeho pórovou strukturou a mineralogickým složením. Současný vývoj hutného dinasu je zaměřen na snižování energetické náročnosti výroby dinasu, na snižování surovinových nákladů na přípravu pracovních hmot nebo na zvyšování jeho užitečných vlastností.

Práce má za úkol ve své teoretické části přehledně zpracovat problematiku výroby, zkoušení a aplikace dinasových materiálů, dále pak popsat základní rozdělení dinasu, jeho charakteristické vlastnosti a současný stav na trhu s dinasovým materiálem. Úkolem práce je také definovat základní vstupní suroviny vhodné pro výrobu dinasu a provést rešerši dostupných mineralizátorů použitelných při jeho výrobě.

V praktické části práce, bude posouzen vliv různých typů mineralizátorů vybraných na základě provedené rešerše a případně vliv teploty výpalu na výslednou hutnost a mineralogické složení dinasu.

Rozsah práce 45-50 stran.

Předepsané přílohy

.....

Ing. Lenka Nevřivová, Ph.D.

Vedoucí bakalářské práce

Abstrakt

Dinas je žáruvzdorný materiál používaný hlavně ve sklářských pecích, koksárenských bateriích a v ohřivačích vysokopecního větru. Dinas tvoří krystalické fáze tridymit, cristobalit, skelná fáze a nepřeměněný křemen. Obsah těchto fází ovlivňuje výsledné vlastnosti dinasu. Tato práce se zabývá vlivem různých druhů mineralizátorů, způsobu homogenizace směsi a délky výpalu na obsah těchto fází a výsledné vlastnosti dinasu.

Klíčová slova

Dinas, tridymit, cristobalit, mineralizátor, oxid křemičitý

Abstract

Silica bricks is a refractory material which is used mainly in glass furnaces, coke oven batteries and hot blast stoves. Silica bricks constitute of the crystalline phases cristobalite, tridymite, glass phase and unconverted quartz. Content of these phases influences eventual properties of silica bricks. This thesis deals with influence of the different kind of mineralizers, method of homogenization and length of firing on the content of these phases and eventual properties of silica bricks.

Keywords

Silica bricks, tridymite, cristobalite, mineralizer, silicon dioxide

Bibliografická citace VŠKP

Bc. Jan Maňák *Použití mineralizátorů v procesu přípravy dinasové hmoty*. Brno, 2014. 55 s. 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 28.5.2014

.....
podpis autora

Bc. Jan Maňák

Poděkování

Děkuji vedoucí bakalářské práce Ing. Lence Nevřivové, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé bakalářské práce.

V Brně dne 28.5.2014

.....
podpis autora

Obsah

1	Úvod	9
2	Oxid křemičitý (SiO ₂).....	10
2.1	Pomalé přeměny křemene	10
2.2	Rychlé přeměny křemene.....	11
2.3	Průběh polymorfních přeměn SiO ₂ při zahřívání a ochlazování	12
2.4	Objemové změny při polymorfních transformacích SiO ₂	13
3	Výroba dinasu	14
3.1	Suroviny pro výrobu dinasu	15
3.1.1	Křemence	15
3.1.2	Křemenný písek.....	16
3.1.3	Dinasový zlom	17
3.1.4	Vápno	17
3.1.5	Mineralizátory	17
3.1.6	Další přísady	18
3.2	Příprava pracovní hmoty	18
3.3	Tvarování výrobků	19
3.4	Sušení.....	20
3.5	Výpal.....	20
3.6	Chlazení	21
4	Použití dinasových materiálů	22
4.1	Dinas v koksárenství.....	22
4.2	Dinas ve sklářství	23
4.3	Ohřivače větru	24
5	Vlastnosti dinasových materiálů	26
5.1	Chemické složení	27
5.2	Žárovzdornost	27
5.3	Únosnost v žáru	28
5.4	Tečení v tlaku	28
5.5	Trvalé změny v žáru	28
5.6	Teplotní roztažnost	29

5.7	Tepelná vodivost	30
5.8	Měrná tepelná kapacita	31
5.9	Teplotní vodivost	31
6	Praktická část	32
6.1	Prováděné zkoušky	32
6.1.1	Objemová hmotnost, zdánlivá pórovitost, zdánlivá hustota, nasákavost	32
6.1.2	Délková změna při výrobě	33
6.1.3	Pevnost v tlaku za studena	33
6.1.4	Rentgenová difrakční analýza (RTG)	33
6.2	Suroviny	35
6.3	Popis receptur	39
6.4	Příprava zkušebních těles	40
6.5	Výsledky a vyhodnocení	41
6.5.1	Zhodnocení receptur a jednotlivých výpalů	42
7	Závěr	52
	Literatura	54

1 ÚVOD

Žárovzdorné materiály jsou nepostradatelné pro mnoho technických odvětví. Jsou potřebné všude, kde se pracuje s vysokými teplotami. Jde o průmysl hutnický, sklářský, keramický, cementářský, vápenický, koksárenský a jiné. Používají se na vyzdívky pecí, tavících pánví, odlévacích forem, regenerátorů atd. Vyrábějí se ve formě tvarovek nejrůznějších tvarů nebo také jako žárovzdorné malty, které jsou používány ke spojování a k opravám.

Bakalářská práce se vztahuje k žárovzdornému materiálu dinas. Tento materiál tvoří převážně různé formy SiO_2 . Je využívám hlavně ve sklářském průmyslu, hutnickém průmyslu a zejména v koksárenském průmyslu. Je ceněn hlavně pro svoji velkou únosnost v žáru, vysokou mechanickou pevnost, odolnost vůči kyselým taveninám a objemovou stálost při vyšších teplotách. Jeho nedostatkem je nedostatečná objemová stálost při změnách teploty pod 400°C , která je způsobena modifikačními přeměnami křemene.

V teoretické části práce je popsána technologie výroby dinasu, jeho vlastnosti a použití. Praktická část práce je zaměřena na vliv různých druhů mineralizátorů na fázové složení a výsledné vlastnosti dinasu. Zabývá se také vlivem způsobu zamíchání částic mineralizátoru do surovinové směsi a samotnou velikostí částic mineralizátoru.

2 OXID KŘEMIČITÝ (SiO₂)

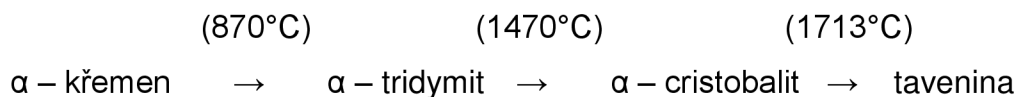
Oxid křemičitý je základní složkou dinasu. Jeho vlastnosti budou tedy mít na výsledné vlastnosti dinasových výrobků největší vliv. Pro výrobu dinasu jsou tedy znalosti o chování SiO₂ velmi důležité.

Oxid křemičitý se v přírodě vyskytuje v mnoha formách jak v krystalickém, tak, méně často, i v amorfním stavu. Je složen z nekonečných seskupení tetraedrů SiO₄, které jsou spojeny sdílením jednoho vrcholu. Při výrobě a používání dinasu se setkáváme s těmito modifikacemi SiO₂:

- α – křemen
- β – křemen
- α – tridymit
- β – tridymit
- γ – tridymit
- α – cristobalit
- β – cristobalit
- γ – cristobalit
- křemenné sklo

Tyto modifikace se od sebe odlišují změnami v krystalické struktuře i svými fyzikálními vlastnostmi. Modifikace α jsou označovány jako vysokoteplotní a jsou stálé pouze ve vysokých teplotách. Při ochlazení přecházejí na modifikace β a γ. Přechody mezi jednotlivými modifikacemi mají povahu buď pomalé, nebo rychlé přeměny.

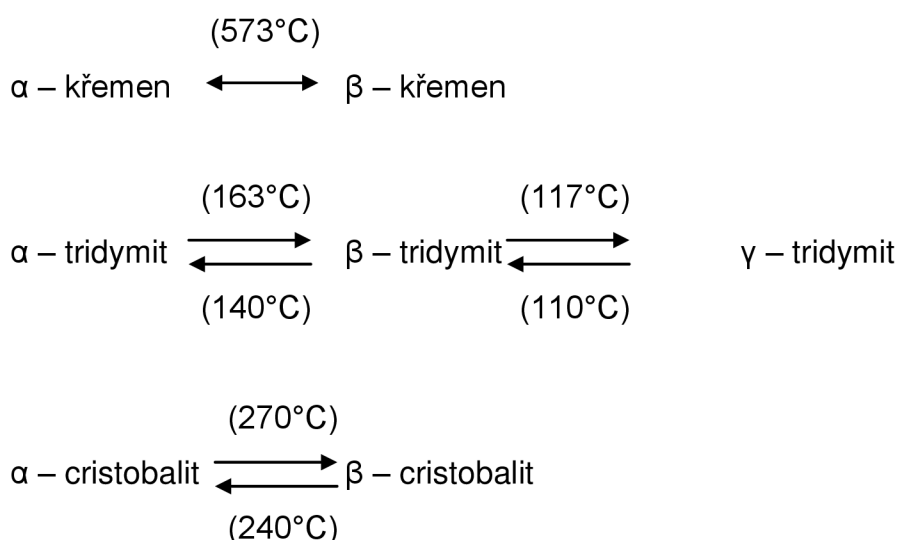
2.1 Pomalé přeměny křemene



Pomalé modifikační změny křemene jsou charakterizovány velkými strukturními změnami v krystalové mřížce. Dochází u nich k přerušení vazeb a vytvoření nové stabilnější polohy. Probíhají, od povrchu zrn k jejich středu, velmi pomalu při udržování teploty přeměny. Jejich rychlost a stupeň ovlivňuje

velikost zrn, teplota, doba jejího působení, přítomnost mineralizátorů. Rychlost přeměny ovlivňuje také podobnost krystalických struktur. Při podobnosti krystalických struktur probíhá mezi nimi polymorfní přeměna rychleji. Tyto přeměny jsou vratné pouze při zvláštních hydrotermálních podmínkách. Výše uvedené teploty přeměn jsou správné jen za určitých podmínek (dlouhá teplotní výdrž, velmi jemné rozmělnění, přítomnost mineralizátorů). Ve skutečnosti se přeměny od výše uvedeného schématu liší [1].

2.2 Rychlé přeměny křemene



Tyto přeměny probíhají rychle v celém krystalu najednou. Dochází u nich jen k mírné změně krystalické mřížky. Vazby se nepřerušují, ale dochází pouze k jejich mírnému natočení. Proto jsou tyto přeměny vratné při opětovné změně teploty. Rychlé přeměny tridymitu a cristobalitu mezi α , β a γ modifikacemi neprobíhají při vratné polymorfní přeměně za stejné teploty, ale projevuje se u nich hystereze. K přeměně tedy dochází při ochlazování za jiné teploty než při zahřívání [3].

2.3 Průběh polymorfních přeměn SiO₂ při zahřívání a ochlazování

Nejrozšířenější formou SiO₂ je křemen. V přírodě se vyskytuje ve formě křemenného písku, jako minerál v mnoha horninách, samostatně jako křišťál nebo při nedokonalé čistotě jako růženín, ametyst, citrín, apod.

Nejčastější forma křemene je **β – křemen**. Je stabilní do teploty 573°C. Při teplotě 573°C se rychlou přeměnou přeměňuje na α – křemen.

α – křemen se v přírodě nevyskytuje, protože je stabilní pouze v rozsahu teplot 573°C – 870°C. Jeho ochlazením vzniká opět rychlou přeměnou při teplotě 573°C β – křemen. Při zahřívání α – křemene nad hodnotu 870°C dochází k jeho přeměně na α – tridymit. Tato přeměna je pomalá a probíhá pouze při přítomnosti silných mineralizátorů a při dostatečném rozemletí.

Při jemném namletí a použití běžných mineralizátorů se α – křemen přeměňuje v α – tridymit přes přechodnou fázi metacristobalitu při teplotách větších než 1300°C.

Za nepřítomnosti mineralizátorů se α – křemen přeměňuje přes metacristobalit při teplotách 1300 – 1400°C v α – cristobalit. V tomto teplotním rozmezí je stabilní α – tridymit, ten se ale tvoří až dalším zahříváním takto vzniklého α – cristobalitu.

α – tridymit je stabilní za teplot 870°C – 1470°C. Při jeho zahřívání nad teplotu 1470°C vzniká pomalou přeměnou α – cristobalit. Při ochlazování α – tridymitu se rychlými přeměnami mění při teplotě 163°C na β – tridymit a při teplotě 117°C na γ – tridymit.

β – tridymit je přechodná forma, která je stabilní pouze v intervalu teplot 117°C – 163°C.

γ – tridymit je nízkoteplotní forma tridymitu. Je stabilní do teploty 110°C, pak se rychlou přeměnou přeměňuje na β – tridymit. V přírodě se vyskytuje velmi zřídka ve vulkanických horninách. V přírodě má formu šestihranných destiček. V dinasu, kde je vyroben uměle, má tvar kopinatých dvojčat.

α – **cristobalit** je stabilní při teplotách od 1470°C do 1713°C. Při 1713°C se přeměňuje na taveninu křemenného skla. Při ochlazování se při 240°C rychle přeměňuje na β – cristobalit.

β – **cristobalit** je nízkoteplotní forma cristobalitu. Velmi zřídka se vyskytuje i v přírodě. Stabilní je do teploty 240°C, pak se rychle přeměňuje na α – cristobalit.

Křemenné sklo vzniká ochlazením křemičité taveniny. Do 1000°C má velmi nízký součinitel tepelné vodivosti λ . Má hodnotu $5,4 \cdot 10^{-7} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Při dlouhodobém zahřívání křemenného skla nastává jeho odskelnění. Při teplotách 870 °C až 1470°C se tvoří krystalky α – cristobalitu. Při zahřívání na teplotu pod 870°C se tvoří krystalky α – tridymitu.

Modifikace křemene, které rychle zahřejeme na dostatečně vysokou teplotu, se přeměňují v taveninu. Při dostatečně rychlém zahřívání, nad teplotu tavení jednotlivých modifikací, můžeme vytvořit taveninu bez předchozích modifikačních změn. Teplota tavení křemene je 1600°C, tridymitu 1670°C $\pm 10^\circ\text{C}$ a cristobalitu 1713°C [3].

2.4 Objemové změny při polymorfních transformacích

SiO₂

Při polymorfních transformacích mezi jednotlivými modifikacemi křemene probíhají změny v krystalické struktuře, při kterých se mění hustota jednotlivých forem. Se změnou hustoty se mění i objem. Tyto objemové změny jsou důležité při výrobě i při používání dinasových materiálů. Hlavní objemové změny a teploty jejich průběhu jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1: Polymorfní transformace křemene

Přeměna	teplota přeměny [°C]	objemová změna [%]
β - křemen \leftrightarrow α - křemen	573°C	0,86 - 1,0
γ - tridymit \leftrightarrow α - tridymit	117°C - 163°C	0,4 - 0,5
β - cristobalit \leftrightarrow α - cristobalit	240°C - 270°C	2,7 - 3,0
α - křemen \rightarrow α - tridymit	870°C	14,4 - 16,0
α - křemen \rightarrow α - cristobalit	1025°C - 1300°C	15,4 - 17,4

Z tabulky 1 je patrné, že nevratné přeměny křemene na α – tridymitu a α – cristobalit, jsou spojeny s poměrně velkými objemovými změnami. Při výpalu, kdy se křemen přeměňuje právě na tyto vysokoteplotní formy, se musí velmi dbát na vhodnou volbu pálicího režimu aby nedošlo k vytvoření prasklin ve výrobcích. Tyto přeměny jsou velmi nebezpečné při používání dinasů, ve kterém je větší množství nepřeměněného křemene. Při opětovném zahřívání se přeměňuje na cristobalit a tridymit a příslušné objemové změny mohou způsobit poškození zdiva. Při užívání dinasového materiálu v žáru jsou nebezpečné rychlé přeměny nízkoteplotních modifikací na vysokoteplotní a naopak. Tyto změny nejsou tak velké jak objemové změny při výrobě, ale také mohou poškodit výslednou stavbu a způsobovat problémy ve spárách mezi cihlami. Nejvýraznější z těchto rychlých přeměn je přeměna cristobalitu. Dosahuje velikosti až 3%. Oproti ní přeměna tridymitová vykazuje změnu jen 0,5% a je rozdělena do dvou fází [2].

3 VÝROBA DINASU

Výroba dinasů je proces, vyžadující značnou kontrolu od svého počátku až po dokončení hotového výrobku. Kvůli jeho chemickému složení, které tvoří z více než 93% SiO_2 , je důležitá čistota vstupních surovin, protože nečistoty výrazně ovlivňují vlastnosti dinasů. Při přípravě surovinové směsi je důležitá vhodná granulometrie pro vytvoření hutného výlisku. Vhodná pálicí křivka a správné složení surovinové směsi s optimálním množstvím a typem mineralizátorů jsou předpokladem pro dobré výsledné vlastnosti produktu. Hlavní části technologického procesu výroby jsou:

- Drcení a mletí surovin
- Homogenizace
- Lisování
- Sušení
- Pálení
- Chlazení
- Skladování

3.1 Suroviny pro výrobu dinasu

Hlavní surovinou pro výrobu dinasu jsou křemence, které slouží jako hlavní zdroj SiO_2 . Dalšími surovinami jsou křemenné písky, dinasový zlom a pomocné suroviny jako: vápno, plastifikátory a mineralizátory.

3.1.1 Křemence

Křemence jsou horniny obsahující krystalický oxid křemičitý, který je zpevněný buď horotvornými tlaky, nebo křemičitým tmelem. Obsahují 95 - 99% oxidu křemičitého. Jako doprovodné oxidy jsou přítomny oxid hlinitý, oxid titaničitý, oxidy železa, oxid vápenatý, oxid hořečnatý a v malé míře oxid draselný a sodný [2]. Vhodnost použití křemenců závisí na více faktorech.

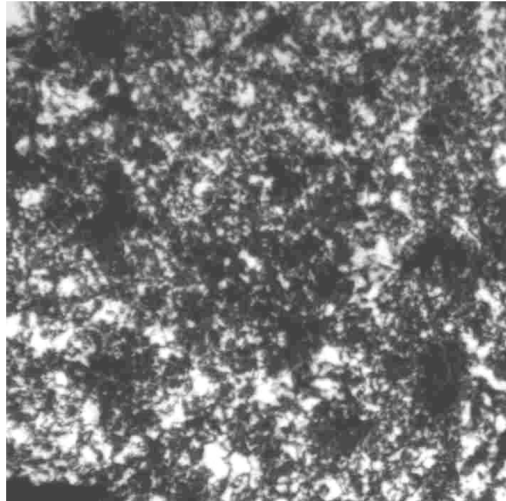
Důležité je množství obsahu konkrétních doprovodných oxidů, které ovlivňují výrobu i vlastnosti výrobků. Hlavní jsou oxidy, které tvoří s oxidem křemičitým taveniny s nízkou teplotou tavení. Jsou to: Al_2O_3 , K_2O , Na_2O , TiO_2 [2].

Další vlastností posuzující kvalitu křemence je pórovitost. Rozdělují se na velmi hutné (P do 1,2%), hutné (P 1,2 – 4%), pórovité (P 4 – 10%) a velmi pórovité (P větší než 10%) [3].

Důležitou vlastností křemenců je rychlost a způsob jejich přeměny. Stupeň přeměny oxidu křemičitého na vysokoteplotní formy se zjišťuje pomocí měrné hmotnosti, ta vyjadřuje průměrnou měrnou hmotnost všech fází. Jako hodnotné křemence se považují takové, ve kterých přeměna probíhá postupně v širokém teplotním rozsahu. To jsou křemence, které mají jemnozrnny charakter. Hrubozrnny křemence se přeměňují náhle při vyšších teplotách. Tyto křemence nejsou pro výrobu dinasu tak vhodné.

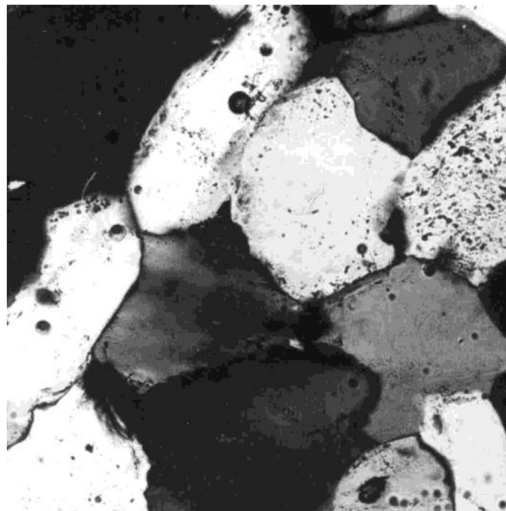
Křemence používané pro výrobu dinasu se dělí na dva druhy: tmelové křemence a krystalické křemence.

Tmelové křemence se skládají z krystalů o velikosti 0,04 – 0,6mm, které jsou spojeny tmelem s velikostí krystalů 0,3 - 2 μm . Obsah tmelové hmoty je až 80%. Tyto křemence se přeměňují pozvolna a vykazují malý objemový nárůst při výpalu, proto jsou méně náchylné k praskání.



Obrázek 1: Struktura tmelového křemence [8]

Krystalické křemence se dělí na dvě skupiny podle velikosti krystalů. Jemně krystalické mají zrna o velikosti asi 0,04mm. Hrubě krystalické křemence mají velikost zrn 0,15 – 0,25mm. Kvůli relativně stejné velikosti zrn probíhá jejich přeměna náhle a jsou více náchylné k praskání [1].



Obrázek 2: Struktura krystalického křemence [8]

3.1.2 Křemenný písek

Křemenné písky se používají z důvodu nedostatku křemenců. Vykazují značný objemový nárůst při výpalu, proto se křemičitý písek používá smíchán spolu s tmelovými křemenci a používají se co nejjemnější frakce. Jeho obsah ve hmotě nepřevyšuje 30%.

3.1.3 Dinasový zlom

Dinasový zlom vzniká jako odpad při výrobě. Do surovinové směsi se přidává kvůli snížení objemového nárůstu při výpalu a tím pádem ke snížení nebezpečí vzniku prasklin. Dinasový zlom zvyšuje pórovitost a snižuje žáruvzdornost. Proto se přidává ve větším množství pouze do koksárenského dinasu a do tvarovek velkých rozměrů [2].

3.1.4 Vápno

Oxid vápenatý má funkci anorganického pojiva při vytváření dinasových výrobků. Stmeluje zrna křemence a dává výrobku manipulační pevnost před pálením. Dříve se přidával jako $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve formě vápenného mléka. Dnes se přidává jako práškový hydroxid vápenatý. Oxid vápenatý funguje při výpalu i jako mineralizátor, který napomáhá tvorbě tridymitu. Obsah CaO na celkovou hmotnost se pohybuje v rozmezí 1,5 – 3% [1].

3.1.5 Mineralizátory

Mineralizátory jsou látky, které se do surovinové směsi přidávají z účelem zlepšení a urychlení přeměny křemene na tridymit. Přídavkem vhodných mineralizátorů vzniká při výpalu dinasu tavenina už při teplotách nad 1000°C [1]. Z ní pak krystalizuje tridymit a v tavenině se rozpouští další nepřeměněný křemen a opět dochází k tvorbě tridymitu. Tridymit se pak v tavenině nerozpouští, protože je stálý až do teploty 1470°C . Účinnost mineralizátorů a množství vzniklého tridymitu závisí na velikosti částic SiO_2 , rozložení mineralizátorů a také na pálicí křivce při výpalu.

Jako mineralizátory se používají oxidy železa nebo manganu. Funkci mineralizátoru zastává i oxid vápenatý, který je v surovině pro výrobu dinasu téměř vždy přítomen. Dále jako mineralizátory působí i nečistoty ve vstupní surovině křemenci. Jsou to oxidy Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 nebo alkálie. Mineralizátory vstupující do procesu jako nečistoty v křemencích nazýváme mineralizátory přírodní. Přidávané mineralizátory nazýváme jako mineralizátory umělé.

3.1.6 Další přísady

Kvůli zlepšení zpracovatelnosti se do pracovní hmoty přidávají plastifikátory. Používají se superplastifikátory na bázi polykarboxylátetherů nebo také sulfitový lough.

Do surovinové směsi se mohou také přidávat další látky, které zlepšují výsledné vlastnosti dinasu. Jednou z takových látek je karbid křemíku SiC. O možnosti jeho použití pojednává například příspěvek Indické firmy Tata refractories limited [6]. Tamější výzkumy prokázaly, že přídavek SiC podporuje tvorbu tridymitu, snižuje pórovitost a zlepšuje jeho tepelně mechanické vlastnosti jako je únosnost v žáru nebo tečení v tlaku. Tepelně mechanické vlastnosti jsou zlepšovány v důsledku inertnosti a vysokou teplotou tavení SiC. Karbid křemíku tím pádem zůstává na hranicích zrn a zabraňuje klouzání zrn v důsledku přítomnosti tekuté fáze. Mechanické vlastnosti jako je pevnost v tlaku ovlivňuje SiC pouze nepatrně.

3.2 Příprava pracovní hmoty

Hlavní surovina, křemence, se drtí většinou na čelistových, kuželových nebo kolových drtičích. Využívá se hlavně suché mletí, které je vhodnější pro přesnější ovlivňování křivky zrnitosti. Křivka zrnitosti má velký dopad na hutnost před i po výpalu a odráží se na ní velikost pórovitosti, která do značné míry ukazuje kvalitu dinasu.

Surovina se mísí a homogenizuje v kolových mísičích, kam se dávkuje navážené jednotlivé frakce suroviny. V kolových mísičích probíhá také mírné domílání a tím se zvyšuje obsah jemných podílů. Vlhkost směsi se pohybuje okolo 4,5 – 6%. Část vlhkosti přichází do směsi v surovině a zbytek se dodává vápenným mlékem. Mineralizátory případně další příměsi jsou do směsi dávkovány buď v suchém stavu nebo v suspenzi s vápenným mlékem a sulfitovým výluhem. V případě, že se přidávají v suchém stavu, musí dojít k přidání vápenného mléka a vody až po dostatečném promíchání suché směsi, aby došlo k dobrému rozptýlení mineralizátorů [2].

3.3 Tvarování výrobků

Vytváření dinasových výrobků se provádí lisováním hlavně na hydraulických lisech. Specifické tvary se vytváří ručně, pýchováním do dřevěných forem. Při vytváření lisováním dostává výrobek svoji tvarovou podobu. Pro kvalitní vlastnosti výsledného výrobku, zejména pro jeho nízkou pórovitost je důležité ji co nejvíce snížit už při vytváření. Pórovitost výlisků ovlivňuje křivka zrnitosti směsi, množství kapaliny a způsob lisování spolu s lisovacím tlakem. Závislost pórovitosti na lisovacím tlaku vyjadřuje Berežného rovnice:

$$P = a - b \cdot \log p \quad (1)$$

kde: P – pórovitost

p – lisovací tlak

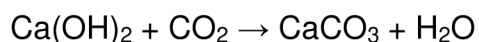
a, b – lisovací konstanty

Konstanta a vyjadřuje počáteční stav před lisováním. Závisí na zrnitosti a také na samotné pórovitosti částic. Konstanta b vyjadřuje využití lisovací síly na zhutnění směsi. Je závislá na vnitřním tření a tření o stěny formy. Důležitý je poměr konstant a/b . Při $a/b \leq 5,5$ se směs účinně zhutňuje. Je-li směs tvořena z tvrdých materiálů, je poměr vyšší, u dinasu má velikost 6-7. Z rovnice je zřejmé, že v důsledku logaritmu veličiny tlaku je její účinek na snížení pórovitosti omezený. Proto je pro snížení pórovitosti důležitější vhodná volba křivky zrnitosti.

Při lisování klesá lisovací tlak v závislosti na vzdálenosti od jeho působení. Je to důsledek tření částic mezi sebou i tření o stěny formy. To způsobuje nerovnoměrné rozdělení pórovitosti v tělese. Na straně razníku je pórovitost nejmenší a se zvyšující se vzdáleností postupně narůstá. Nerovnoměrnost se zmenší, když lisovací síla působí na oba razníky nebo působí jen na jeden a forma je neupevněná (plavající). Nerovnoměrnost v zhutnění může být důvodem ke vzniku trhlin po uvolnění lisovacího tlaku. Při velkém tlaku se částice ztrácejí schopnost se přemisťovat, i tehdy když není hutnost rovnoměrná. V místech největších rozdílů hutnosti může dojít k vytvoření trhlin po uvolnění tlaku. Toto nebezpečí je větší u výlisků připravených z velmi suché směsi nebo u výlisků s velkým obsahem vody [1].

3.4 Sušení

Při sušení výlisků neprobíhají objemové změny. Sušení může tedy probíhat poměrně rychle. Při sušení se snižuje obsah vody asi na 0,5 – 1,5 % a zvyšuje se mechanická pevnost v důsledku krystalizace Ca(OH)_2 a reakce Ca(OH)_2 s atmosférickým CO_2 .



Teplota při sušení dosahuje až 250°C. Výjimkou jsou dinasys, ve kterých je obsaženo větší množství dinasového zlomu. U nich je teplota sušení pod 180°C aby nedošlo k přeměně β – cristobalit na α – cristobalit, při které by mohlo dojít k popraskání výlisků. Výlisky se suší v tunelových nebo komorových sušárnách nebo i na volné ploše [2]. V současné době se velmi snížila vlhkost pracovní hmoty, proto již sušení neprobíhá tak dlouho a nezářídka se hmota dosuší v predehřivacím pásmu ve vypalovací peci.

3.5 Výpal

Výpal dinasu je náročnou a důležitou součástí jeho výroby. Výrobky se vystavují vzrůstající teplotě v peci a v žáru se mění jejich struktura a nabývají svých konečných vlastností. Závislost teploty v peci na čase se nazývá pálicí křivka. Průběh pálicí křivky výpalu se liší podle použité suroviny, složení směsi, druhu pece a podle požadovaných vlastností výsledného produktu. Pálicí křivka se musí tedy stanovit podle zjištěných a požadovaných vlastností. Doba výpalu dinasu se pohybuje v rozmezí 160 – 250 hodin.

Na začátku pálicího procesu dochází k dosušení výrobků. Při teplotě 450 – 550°C dochází k rozkladu Ca(OH)_2 . Ve výlisku je tedy následně obsažen jemně dispergovaný CaO , který obaluje zrna křemence. Při teplotě 573°C se β – křemen přemění na α – křemen za příslušného zvětšení objemu viz kapitola 3.4. První reakce v pevné fázi mezi CaO a SiO_2 proběhnou při teplotách 600 – 700°C. Vznikají sloučeniny $\beta\text{-2CaO}\cdot\text{SiO}_2$ a $\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$, které jsou na povrchu zrn křemence. Pevnost výlisku tím roste. Při dalším zvyšování teploty se

vytvářejí další sloučeniny CaO a SiO₂ a opět se tím zvyšuje pevnost. Při přítomnosti mineralizátorů se začínají při teplotách nad 1000°C objevovat taveniny, které ovlivňují přeměny SiO₂. Při této teplotě se začíná α-křemen přeměňovat na metacristobalit. Při teplotě 1100 – 1300°C probíhají modifikační přeměny křemene a tvoří se metacristobalit a z taveniny se vylučuje tridymit. Zvětšuje se opět objem, roste i pevnost a množství skelné fáze. Kvůli velkému nárůstu objemu při teplotě asi 1250°C je potřeba snížit rychlost ohřevu, aby došlo k potřebnému zhutnění. Stupeň přeměny křemene se při teplotě 1340 – 1450°C silně zvětšuje a dochází proto také ke zvětšování objemu. Čím pomalejší bude zahřívání v této oblasti, tím více tridymitu se vytvoří na úkor cristobalitu a tím menší je nebezpečí vzniku trhlin. Při dosažení maximální teploty je potřebná určitá časová výdrž na této teplotě, kvůli vyrovnání teplot a zajištění rovnoměrnosti výpalu [2].

Při pálení keramických výrobků je obecně proces výpalu spojen se zvyšováním objemové hmotnosti a se zhutňováním výrobku. U dinasu tomu tak není, protože proti procesu slinování působí procesy polymorfních fázových přeměn SiO₂. Takže dinasové výrobky při výpalu nabývají na objemu a jejich objemová hmotnost se snižuje [1].

3.6 Chlazení

Chlazení dinasu může probíhat rychle do teploty 500 – 600°C. Pod touto teplotou se musí chlazení zpomalit kvůli objemovým změnám doprovázející modifikační přeměny vysokoteplotních forem křemene na nízkoteplotní, viz kapitola 3.4. Pomalá rychlost chlazení se musí dodržovat hlavně v rozmezí 300 – 100°C kde proběhne přeměna α – tridymitu přes β – tridymit na γ – tridymit a hlavně přeměna α – cristobalit na β – cristobalit. Tridymitová přeměna je rozdělena do dvou intervalů a je spojena s menší objemovou změnou než cristobalitová přeměna, proto je z hlediska možného porušení výrobku méně nebezpečná. Při rychlém chlazení by mohlo dojít k velkému vnitřnímu napětí a vzniku trhlin ve výrobcích.

4 POUŽITÍ DINASOVÝCH MATERIÁLŮ

Dinas se dělí na dinas hutný a dinas izolační. Hutný dinas se používá zejména v hutnickém a sklářském průmyslu. Dinas izolační slouží jako tepelná izolace žáruvzdorných konstrukcí.

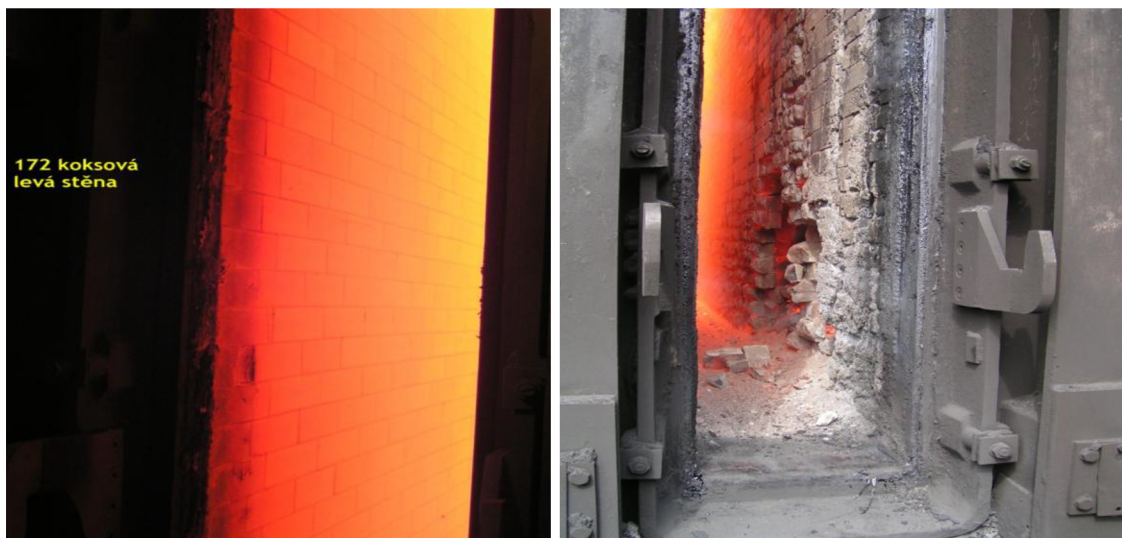
Hutný dinas se používá hlavně při výrobě koksu jako koksárenský dinas a při výrobě skla jako sklářský dinas. Při výrobě oceli použití dinasu již není tak velké a postupně ho nahrazují zásadité žáruvzdorné materiály. V hutnickém průmyslu se v současné době využívá dinas zejména v ohřívačích větru ve vysokých pecích.

Pro spojování dinasových materiálů se používají dinasové malty.

4.1 Dinas v koksárenství

Koksárenské baterie jsou největší konstrukce z žáruvzdorného staviva. Na výstavbu se spotřebuje až několik desítek tisíc tun žáruvzdorného materiálu. Horní část stavby tvoří vertikální koksovací a vyhřívací komory. Spodní stavbu tvoří regenerační komory. Zdivo v horní stavbě je vystavováno teplotám až 1400°C ve spalovacích komorách a okolo 1250°C v koksovacích komorách. Materiál v koksovacích komorách je namáhán z hlediska teplotních změn, protože po vytlačení koksu teplota klesá až na 800°C. Při vytlačování koksu a zavážení komor je materiál také velmi namáhán otěrem. Extrémně namáhán je materiál dveří komor, kde dochází k obrovským teplotním rozdílům při vytlačování dinasu.

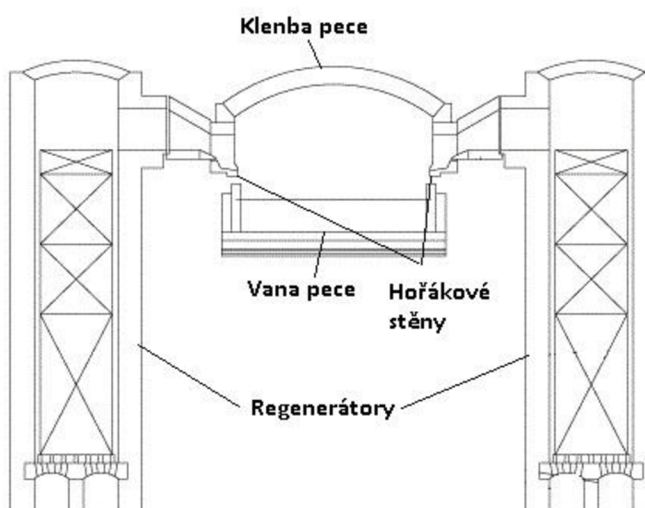
Při stavbě koksárenských baterií se dinas používá převážně na horní stavbu, kde se využívá jeho velké pevnosti a vysoké objemové stálosti. Používá se vysoce hutný, dokonale přeměněný, nízko pórovitý dinas s vysokým součinitelem teplotní vodivosti. Dobrá teplotní vodivost je důležitá pro prostup tepla stěnou mezi spalovací s koksovací komorou [1].



Obrázek 3: Stěna koksovací baterie [8] Obrázek 4: Stěna koksovací baterie před opravou [8]

4.2 Dinas ve sklářství

Při výrobě skla je dinas velmi využívaným materiálem. Sklo se vyrábí ve sklářských pecích, které se dělí na vanové a pánvové. Vanové pece pracují nepřetržitě, u pánvových se jedná o periodický provoz. Dinas se používá na klenby pecí, na hořákové stěny nebo na mříže v regeneračních komorách. U pánvových pecí se dinas používá hlavně na klenby. Průřez vanovou pecí je na obrázku 5.



Obrázek 5: Sklářská vanová pec [12]

Sklářský kmen se taví ve vaně pece. Je zahříván hořáky, které jsou umístěny v hořákových stěnách. Vzduch pro hoření je ohříván v regeneračních komorách. Teplota ve stěnách těchto komor dosahuje asi 1350°C. Teplota klenby je 1500 – 1600°C. Sklářský dinas je velmi tepelně namáhaný, proto se vyznačuje svou velkou únosností v žáru, nízkou pórovitostí a vysokou hutností. Ve sklářských pecích působí na dinas oxidy ze sklářského kmene, které vznikají póry do struktury dinasu. Nejnebezpečnější jsou Na_2O a K_2O . Tyto oxidy se chovají jako taviva a dochází tak ke korozi klenby. Právě nízká pórovitost a vysoká hutnost jsou ochranou proti tomuto jevu [2].

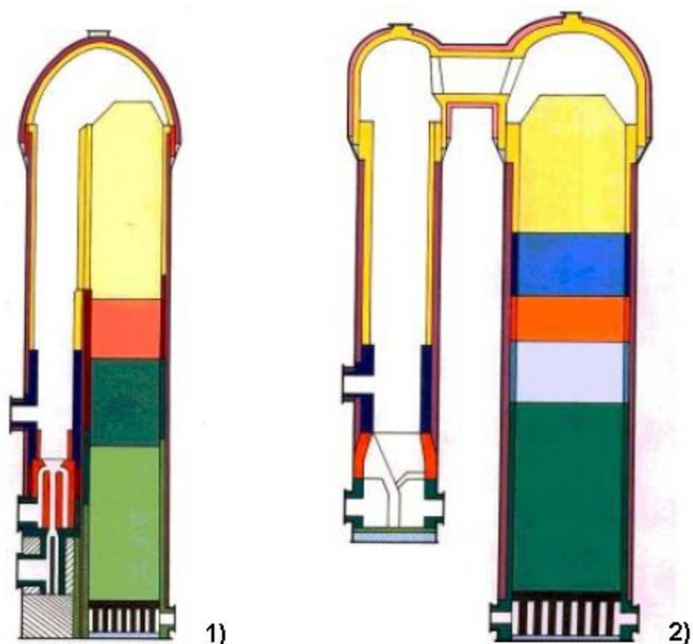


Obrázek 6: Vyzdívka sklářské pece [8]

4.3 Ohřivače větru

Ohřivače větru jsou nedílnou součástí vysokých pecí a slouží k predehřevu vzduchu vháněného do vysoké pece. U každé vysoké pece je více ohřivačů větru pracujících na regeneračním principu. První proudí ohřivačem horké spaliny ze spalovací komory a dochází k nahřívání vnitřní vyzdívky. Pak dochází k otočení směru proudu a vzduch se od vnitřní vyzdívky zahřívá a je vháněn do vysoké pece. Ohřivače větru mohou mít spalovací šachtu buď uvnitř pláště spolu s teplonosnou výplní nebo vně pláště. V dnešní době se používají ohřivače větru s venkovní spalovací komorou, protože se v nich může dosáhnout větší teploty vzduchu. Novým typem je typ bez spalovací šachty tzv.

Kalugin. U tohoto typu se umísťuje hořák a spalovací komora v horní části ohřivače větru.



Obrázek 7: Ohřivače větru s vnitřní spalovací šachtou (1) a s vnější spalovací šachtou (2) [5]

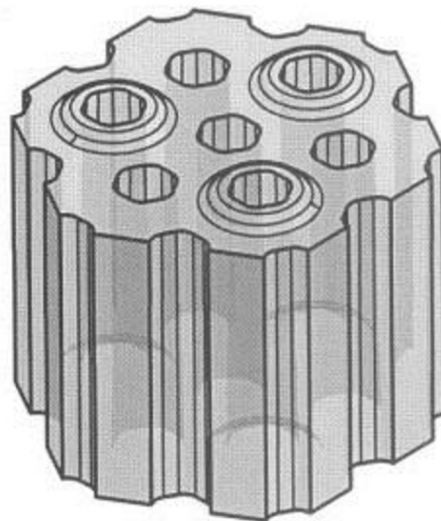
Vzduch vháněný do vysokých pecí má v nynější době teplotu až kolem 1300°C. Nejvyšší teplota v ohřivači větru dosahuje teploty až 1500°C a to v místě pod kopulí ohřivače větru. Směrem dolů pak teplota klesá.

V ohřivačích větru se dinas používá na vysoce teplotně zatížené místa, tedy na spalovací šachtu, konstrukci kopule a v horních částech teplosměnné vnitřní vyzdívky. Na teplonosnou vyzdívku se používají tvarovky specifického tvaru pod označením Freyn. Jejich tvar je zobrazen na obrázku 9.

Pro tyto tvarovky je požadován materiál s vysokým součinitelem teplotní vodivosti λ , aby docházelo k rychlé výměně tepla mezi materiálem a proudícím vzduchem. Na výměně tepla se podle výzkumů podílí jen vrstva materiálu do hloubky pouze několik milimetrů, proto je cíl vyrábět tvarovky s menší tloušťkou přepážek. Teplosměnná plocha mřížový se podle počtu a průměru otvorů pohybuje od 30m²/m³ až nad 50m²/m³ objemu mřížový.



Obrázek 8: Vnitřní vyzdívka ohřivače větru [5]



Obrázek 9: Teplosměnná tvarovka ohřivače větru [5]

Kvůli vysoké odolnosti proti tečení pod zatížením, vysoké mechanické pevnosti a vysoké objemové stálosti za vyšších teplot, je dinas důležitým materiálem pro konstrukci ohřivačů větru [5].

5 VLASTNOSTI DINASOVÝCH MATERIÁLŮ

Pro dinas, jako pro žáruvzdorný materiál, jsou důležité vlastnosti, které určují jeho chování za zvýšených teplot. Mechanické vlastnosti ve vysokých teplotách vyjadřují především žáruvzdornost, únosnost v žáru a tečení v tlaku. Objemové změny vznikající při zvýšených teplotách vyjadřují trvalé změny v žáru a teplotní roztažnost. Pro výpočty provozu pecí a jiných konstrukcí pracujících při vysoké teplotě jsou důležité taky fyzikální parametry měrná tepelná kapacita, tepelná vodivost a teplotní vodivost. Výše zmíněné vlastnosti jsou do jisté míry ovlivněny fyzikálně mechanickými vlastnostmi, jako je objemová a měrná hmotnost, zdánlivá a skutečná pórovitost, nasákavost. Pro stavební účely je samozřejmě důležitá i pevnost materiálu, se kterou souvisí i odolnost vůči otěru, která je důležitá zvláště pro dinas používaný v podlahách koksovacích komor.

5.1 Chemické složení

Chemické složení dinasu závisí na chemickém složení vstupních surovin. Nicméně jeho hlavní složkou je SiO_2 , který je nositelem jeho vlastností. Dále jsou přítomny oxidy jako Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , MgO , CaO a oxidy alkalických kovů, které se do materiálu dostávají jako nečistoty se surovinami nebo jako příměsi (např. mineralizátory). Tyto látky snižují kvalitu dinasu, hlavně tvořením tavenin za nízkých teplot a s tím spojenou nižší žáruvzdorností a únosností v žáru. Způsobují to hlavně oxidy alkalických kovů a Al_2O_3 . Proto je obsah těchto látek v dinasu omezen. U vysokohodnotných dinasů nemá jejich součet překročit 0,5% [1]. Procentuelní zastoupení nejdůležitějších oxidů obsažených v dinasu je uvedeno v tabulce 2 [3].

Tabulka 2: Chemické složení dinasového materiálu

Oxid	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO
Obsah [%]	>93	0,2 - 3,0	0,2 - 1,7	0,1 - 3,0

5.2 Žáruvzdornost

Tato vlastnost se zkouší podle normy ČSN ISO 993-12. Žáruvzdornost je vlastnost materiálu odolávat vysokým teplotám. Určuje se porovnávací metodou, na základě žároměrné shody zkušebních a standardních žároměrek. Jedná se o tělesa jehlanovitého tvaru o výšce 30mm, velikosti dolní základny 8 mm a horní 2 mm. Tělesa se zahřívají rychlostí danou normou. Jejich špičky se ohýbají v důsledku měknutí materiálu vlivem teploty. Žáruvzdornost se vyjadřuje číslem žároměrky, se kterou se špička zkušební žároměrky dotkla podkladu [3]. Popsaná zkouška je pouze relativní a nelze z ní posuzovat teplotu použitelnosti jednotlivých materiálů.



Obrázek 10: Žároměrky po výpalu [13]

5.3 Únosnost v žáru

Tato vlastnost se zkouší podle normy ČSN EN ISO 1893. Určuje závislost deformace materiálu na stoupající teplotě pod zatížením. Zjišťuje se teplota počátku měknutí tělesa. Zkušební těleso je při zkoušce zatíženo normou definovaným zatížením a ohříváno definovanou rychlostí. Tato zkouška simuluje použití žáruvzdorných materiálů v konstrukcích. U krystalických látek se teplota měknutí blíží teplotě jejího tavení. Materiály ale vždy obsahují nějaké nečistoty, které při vysokých teplotách tvoří tekutou fázi, která snižuje teplotu jejich měknutí.

U dinasu je teplota únosnosti v žáru pouze o 50 – 70°C nižší než jeho žáruvzdornost. Takto nízká hodnota rozdílu je způsobena strukturou dinasu, kterou tvoří prorostené krystaly jeho základní fáze vzniklé při modifikačních změnách křemene. K této vysoké únosnosti v žáru napomáhá také velká viskozita křemenného skla, které je také přítomno ve struktuře dinasu [4].

5.4 Tečení v tlaku

Tato vlastnost se zkouší podle normy ČSN ISO 993-9. Tato zkouška souvisí se zkouškou únosnosti v žáru. Sleduje se opět deformace pod daným zatížením. Oproti zkoušce únosnosti v žáru se sleduje taky závislost deformace na čase působení vysoké teploty.

5.5 Trvalé změny v žáru

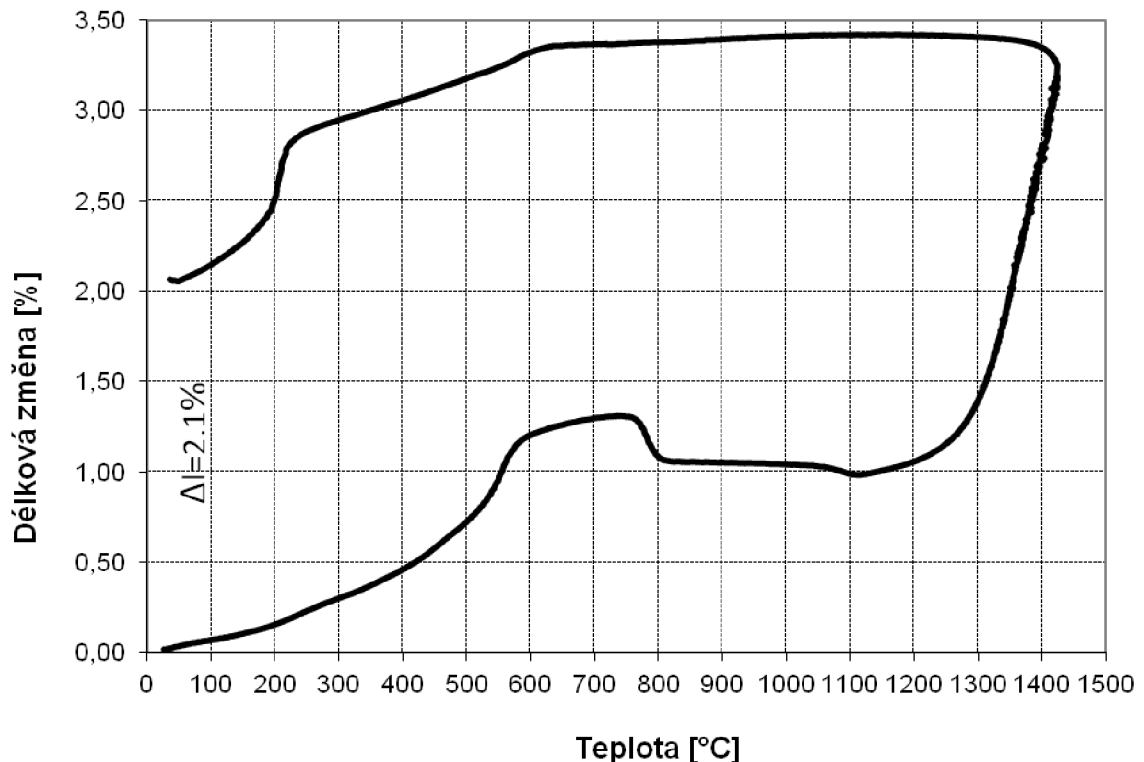
Stanovuje se podle normy ČSN ISO 993-10. Jsou to takové délkové změny, které nastávají po výpalu při zahřátí materiálu na vysokou (provozní) teplotu. Podstatou zkoušky je zahřátí změřeného zkušebního tělesa na definovanou teplotu s definovanou výdrží. Po ochlazení se vypočítají trvalé deformace jako smrštění či nárůst. Podstatou trvalých délkových změn je nedostatečný výpal výrobků. Znalost trvalých změn je důležitá pro konstruování žáruvzdorných konstrukcí [1].

5.6 Teplotní roztažnost

Teplotní roztažností tělesa se rozumí zvětšování jeho rozměrů v důsledku zvyšování teploty. Je způsobena hlavně zvětšením vzdálenosti atomů v tuhé látce v důsledku zvětšování tepelné energie. Zkoušení je založeno na měření délky zkušebního tělesa daného normou při jeho rovnoměrném zahřívání rychlostí danou normou. Výsledkem zkoušky je závislost změny délky na teplotě. Stanovení teplotní roztažnosti je důležité pro konstruování žáruvzdorných konstrukcí a návrh dilatačních spár ve zdivu [1].

Při teplotě 180 – 270°C probíhá objemová změna přeměny β – cristobalitu na α – cristobalit. A Při teplotách 117 – 163°C probíhá změna přeměny γ – tridymitu na β – tridymit a α – tridymit. Celková změna závisí na množství tridymitu a cristobalitu. Cristobalitová přeměna je výraznější, proto je roztažnost tridymitového dinasu menší než cristobalitového. Při teplotě 500 – 600°C dochází při přítomnosti nepřeměněného křemene k přeměně β – křemen na α – křemen. Od 600°C do 1300°C je dinas objemově velmi stálý. Je tedy zřejmé, že do 600°C proběhnou u dinasu podstatné objemové změny [2]. Dinas vyráběný v dnešní době se vyznačuje mimo jiné velmi nízkým obsahem nepřeměněného křemene. Objemové změny probíhající při přeměně β – křemen na α – křemen nebudou mít tedy podstatný vliv, a proto můžeme dinas považovat za objemově stálý již od teploty asi 400°C [3]. Nicméně do této teploty je potřebné, při vyhřívání dinasových materiálů zvyšovat teplotu jen velmi pomalu.

Na obrázku 11 jsou zobrazeny délkové změny dinasu v průběhu výpalu a při následném chlazení. Spodní křivka zobrazuje délkové změny při výpalu, horní délkové změny při chlazení. Při následném opětovném zahřívání bude průběh délkových změn korespondovat s horní křivkou. Při výpalu dochází k nárůstu dinasu v důsledku fázových transformací křemene. Smrštění při teplotě cca 800°C je způsobeno tepelným rozkladem CaCO_3 na CaO a CO_2 , který uniká. Při pohledu na horní křivku, která zobrazuje chlazení dinasu a následně i další zahřívání, je zřejmé, že nejvýraznější objemové změny proběhnou do teploty cca 400°C, jak bylo popsáno výše.



Obrázek 11: Teplotní roztažnost dinasu při výpalu a následném chlazení [8]

5.7 Tepelná vodivost

Součinitel tepelné vodivosti λ je důležitou konstantou žáruvzdorných staviv. Je definován jako množství tepla, které projde za jednotku času jednotkovou vrstvou materiálu s jednotkovým průřezem, při jednotkovém rozdílu teplot. Jeho jednotka je $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Jeho znalost je potřebná při výpočtech přestupů tepla žáruvzdorných stěn. Tepelná vodivost závisí na mnoha faktorech, nejdůležitější jsou objemová hmotnost, pórovitost, velikost pórů, teplota a fázové složení materiálu. Obecně lze říct, že tepelná vodivost se vzrůstající teplotou roste. Se zvyšováním pórovitosti a snižováním objemové hmotnosti tepelná vodivost klesá. Vliv pórovitosti je větší při nízkých teplotách. Při teplotách nad 600 – 800°C se více uplatňuje přenos tepla zářením a vliv pórovitosti již není tak výrazný [1]. Stanovuje se podle normy ČSN ISO 993-14 a ČSN ISO 993-15 metodami topného drátu s paralelním nebo křížovým uspořádáním.

5.8 Měrná tepelná kapacita

Je to veličina, která udává množství tepla potřebné k ohřátí látky jednotkové hmotnosti o jednotkový teplotní rozdíl. Značí se c a má jednotku $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$. Měrná tepelná veličina se stanovuje kalorimetrickými metodami. Její znalost je důležitá pro výpočty akumulovaného tepla ve zdech pecních konstrukcí [1].

5.9 Teplotní vodivost

Teplotní vodivost souvisí s tepelnou vodivostí. Vyjadřuje rychlost šíření teplotního pole v tuhé látce. Součinitel teplotní vodivosti α má jednotku m^2s^{-1} a lze ho vypočítat podle vztahu 2.

$$\alpha = \frac{\lambda}{OH \cdot c} \quad [\text{m}^2\text{s}^{-1}] \quad (2)$$

Kde: λ – součinitel tepelné vodivosti [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]

OH – objemová hmotnost [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]

c – měrná tepelná kapacita [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$]

Součinitel teplotní vodivosti se měří pomocí dynamických metod, při kterých se měří časový průběh teplotní vlny postupující od vyhřívané plochy vzorku.

6 PRAKTICKÁ ČÁST

Experimentální část práce zkoumá vliv různých druhů mineralizátoru na fázové složení dinasu a jeho vlastnosti. Konkrétně objemovou hmotnost, zdánlivou pórovitost, zdánlivou hustotu, celkovou délkovou změnu, nasákavost, pevnost v tlaku a mineralogické složení. Také bude zhodnocen vliv způsobu rozmíchání mineralizátoru v surovinové směsi, vliv velikosti částic mineralizátoru a vliv délky izotermické výdrže při výpalu na výše popsané vlastnosti.

6.1 Prováděné zkoušky

6.1.1 Objemová hmotnost, zdánlivá pórovitost, zdánlivá hustota, nasákavost

Stanovení těchto vlastností bylo provedeno společně. Vysušené vzorky byly zváženy s přesností na 0,01g (m_1). Poté byly vzorky nasyceny vakuovým způsobem, povrchově osušeny a zváženy (m_3). Nakonec byly nasycené vzorky zváženy na tenkém vytárovaném závěsu pod vodou (m_2). Hodnoty zkoumaných vlastností byly vypočteny podle následujících vzorců.

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

$$PZ = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \cdot 100 \text{ [%]} \quad (4)$$

$$ZH = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \cdot \rho_v \text{ [kg/m}^3\text{]} \quad (5)$$

$$NV = \frac{m_3 - m_1}{m_1} \cdot 100 \text{ [%]} \quad (6)$$

kde: m_1 – hmotnost suchého vzorku [g]

m_2 – hmotnost nasyceného vzorku pod vodou [g]

m_3 – hmotnost nasyceného vzorku [g]

ρ_v – hustota vody [kg/m³]

6.1.2 Délková změna při výrobě

Při výpalu dinasu nastává jeho nárůst. Lineární míra toho nárůstu je vyjádřena procentuelně k délce vzorku po vytvoření. Vyjádří se podle vztahu 7. Délka vzorků byla změřena po odlisování (l_0) a následně po výpalu (l_v).

$$DC = \frac{l_v - l_0}{l_0} \cdot 100 \text{ [%]} \quad (7)$$

kde: l_0 – délka vzorku po vytvoření [mm]

l_v – délka vzorku po výpalu [mm]

6.1.3 Pevnost v tlaku za studena

Pevnost v tlaku byla stanovena na hydraulickém lise. Vzorky se zatěžovaly do porušení plynule rychlostí 1,0 MPa/s. Při porušení byla odečtena maximální síla F_{\max} . Před zatěžováním bylo provedeno měření průměru vzorků s přesností na 0,01mm (průměr d_v). Pevnost v tlaku za studena se stanoví podle vztahu 8.

$$f_c = \frac{F_{\max}}{A} \text{ [MPa]} \quad (8)$$

kde: F_{\max} – síla pře porušení [N]

A – plocha průřezu vzorku [mm²]

6.1.4 Rentgenová difrakční analýza (RTG)

RTG analýza umožňuje stanovit minerály obsažené ve zkoumaném vzorku. Využívá se difrakce rentgenových paprsků na rovinách krystalické mřížky.

Příprava vzorků:

Vybrané vzorky byly nejprve namlety ve vibračním mlýnu na velikost menší než 0,5mm. Poté byly dvakrát pomlety za mokra na mlýnu McCrone micronising mill, přičemž druhé mletí probíhalo spolu s fluoridem vápenatým kvůli stanovení obsahu skelné fáze. Velikost částic po mokrém mletí je pod 20 μ m. Poměr míšení byl 4 díly vzorku : 1 díl fluoridu.

RTG analýza byla provedena na přístroji Panalytical Empyrean. Výstupem jsou difraktogramy jednotlivých vzorků a počítačově určené množství jednotlivých fází.

Vyhodnocení difraktogramu probíhá pomocí ASTM tabulek. Hlavní minerály obsažené v dinasu, jejich mezimřížkové vzdálenosti a příslušné úhly 2θ jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3: Hodnoty mezimřížkových vzdáleností, jejich intenzita a úhly 2θ u vybraných minerálů

β - křemen			β - cristobalit			γ - tridymit		
d [nm]	I/I ₀	2θ [°]	d [nm]	I/I ₀	2θ [°]	d [nm]	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
0,2282	12	39,4	0,2489	18	36,1	0,3250	20	27,4
0,2237	6	40,3	0,2468	6	36,4	0,2960	40	30,2
0,2128	9	42,5	0,2342	1	38,7	0,2470	60	36,4
0,1980	6	45,8	0,2121	4	42,6	0,2370	10	38,3
0,1817	17	50,2	0,2024	3	44,7	0,2290	20	39,3
0,1801	1	50,6	0,1932	4	47,0	0,2070	10	43,7
0,1672	7	54,8	0,1874	4	48,5	0,2030	10	44,6
0,1659	3	55,3	0,1756	1	52,0	0,1970	10	47,6
0,1608	1	57,2	0,1736	1	52,7	0,1870	10	48,6
0,1541	15	60,0	0,1692	3	54,2	0,1760	10	51,9
0,1453	3	64,0	0,1642	1	55,9	0,1680	10	54,6
0,1410	1	65,8	0,1612	5	57,1	0,1610	10	57,2
0,1382	7	67,7	0,1604	2	57,4	0,1580	10	58,4
0,1375	11	68,2	0,1574	1	59,3	0,1530	10	60,5

6.2 Suroviny

Křemence:

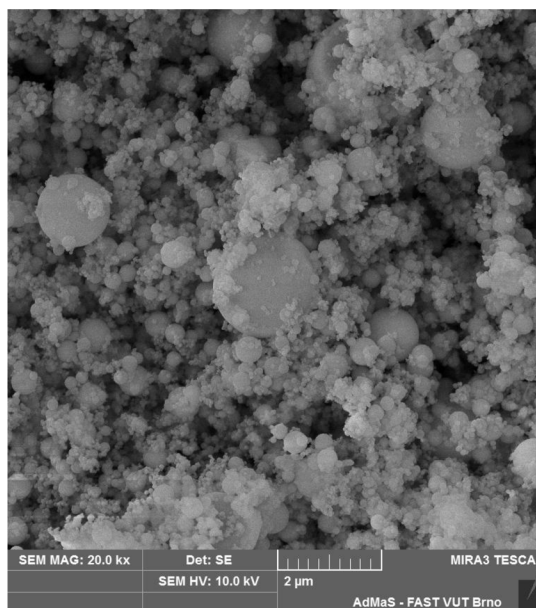
Křemence Mirna dovážené ze Slovinska. Byly použity frakce 0 – 1mm, 1 – 2mm, 2 – 3mm



Obrázek 12: Křemence frakce 0 – 1mm; zřetelné prachové částice na povrchu zrn (12x zvětšeno)

Mikrosilika:

Mikrosilika od firmy ELKEM s označením MS 983. Přidává se kvůli vylepšení křivky zrnitosti surovinové směsi.



Obrázek 13: Mikrosilika MS 983; mikrosilika je ve formě drobných kuliček (obrázek z elektronového mikroskopu)

Křemičitý písek:

Frakce 0 – 1mm, označení PR32.



Obrázek 14: Křemičitý písek; tvar zrn podobný drcenému křemenci (12x zvětšeno)

Křemičitá moučka:

Mletý křemičitý písek na frakci pod 0,09mm. Přidává se pro doplnění křivky zrnitosti ve spodních hodnotách.

Ca(OH)₂:

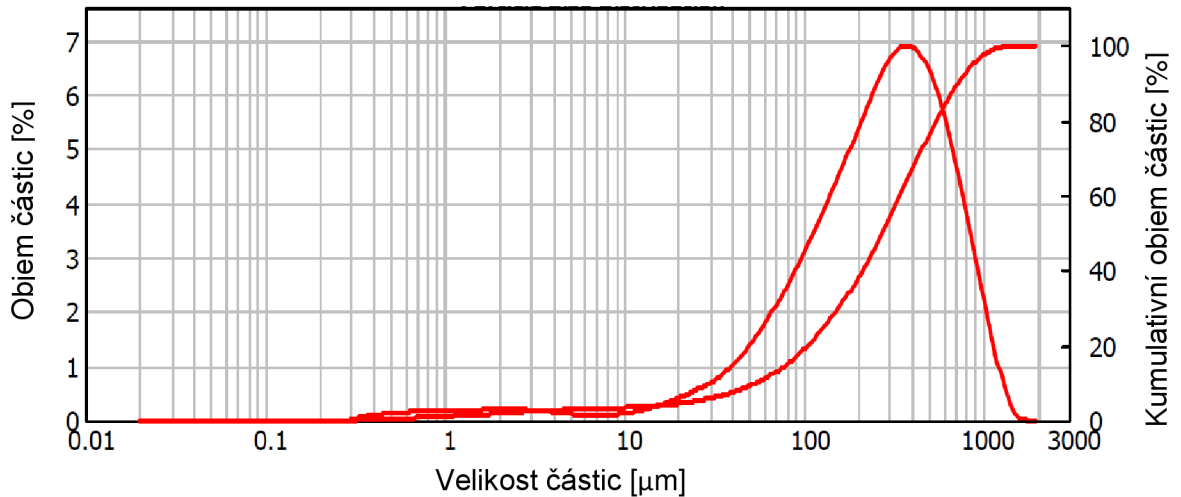
Přidává se jako hydrát v práškové formě. Funguje jako mineralizátor a zvyšuje manipulační pevnost výlisků.

Plastifikátor:

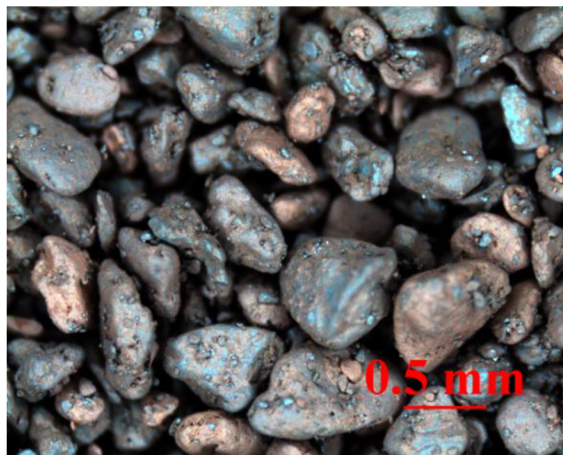
Jako plastifikátor byla použita směs superplastifikátorů od firmy FASF v poměru 1:1 pod označením RH701/ACE442.

Prefes:

Jedná se o železitý práškový pigment, který je do surovinové směsi přidáván jako mineralizátor. Dodává ho firma Precheza. Obsah Fe_2O_3 je větší než 98%. Distribuce velikosti částic je uvedena na obrázku 15.



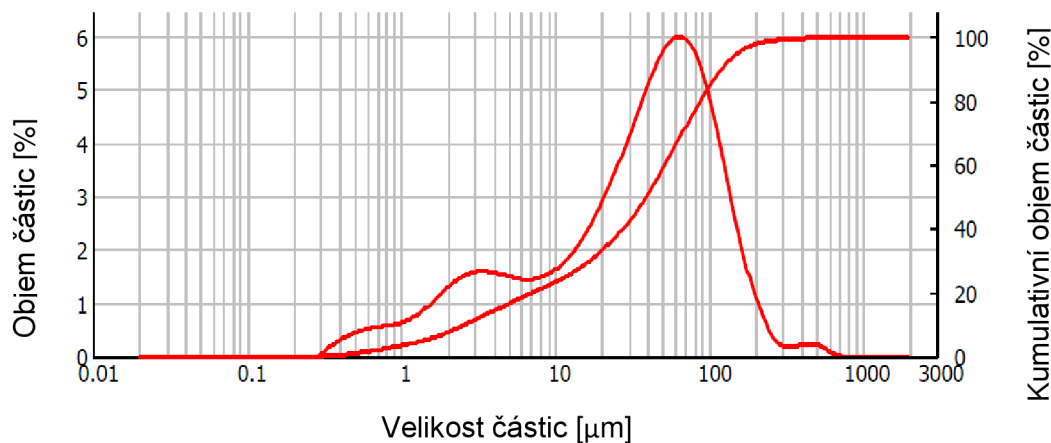
Obrázek 15: Distribuce velikosti částic mineralizátoru Prefes



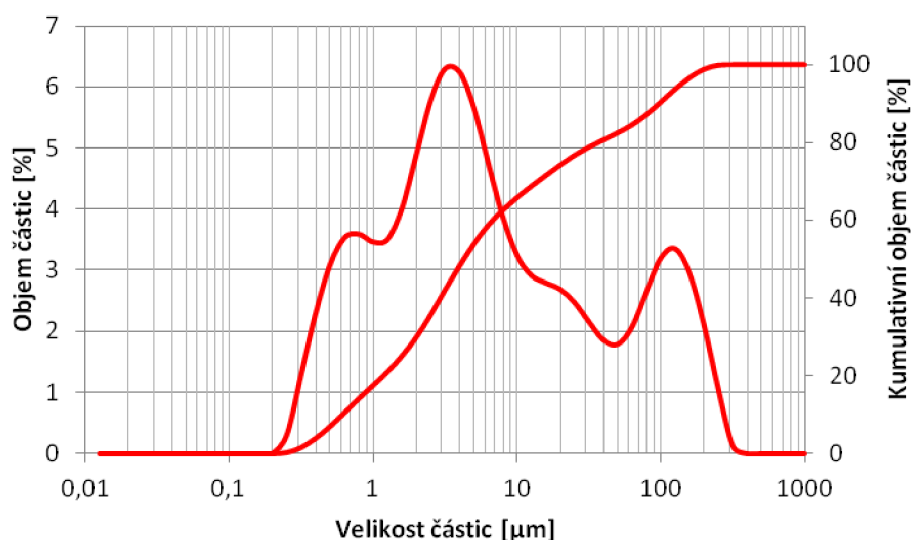
Obrázek 16: Mineralizátor Prefes (12x zvětšeno)

Fepren:

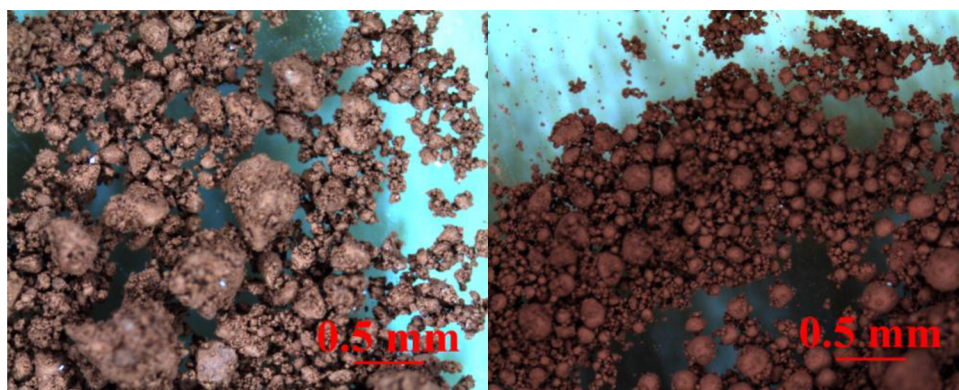
Další železitý práškový pigment od firmy Precheza, přidávaný do směsi jako mineralizátor. Obsah Fe_2O_3 je větší než 98%. Při experimentu byl použit ve dvou frakcích. A to mletý na 200 μm a mletý na 15 μm . Distribuce velikosti částic je uvedena na obrázcích (17 a 18).



Obrázek 17: Distribuce velikosti částic mineralizátoru Fepren (mletý na 200 μm)



Obrázek 18: Distribuce velikosti částic mineralizátoru Fepren (mletý na 15 μm) Pík na 100 μm nezobrazuje reálnou velikost částic, ale zobrazuje shluky malých částí, které jsou vidět i na obrázku 19



Obrázek 19: Mineralizátor Fepren; vlevo mletý na 15 μm , vpravo mletý na 200 μm ; na levém obrázku jsou viditelné velké shluky jemně mletého mineralizátoru, které se dají lehce mechanicky rozdělit. (12x zvětšeno)

6.3 Popis receptur

Bylo navrženo 5 receptur, jejich složení je uvedeno v tabulce 4. Receptury se liší jen v použitých mineralizátorech, případně ve velikosti jeho částic. Množství ostatních složek je stejné, jak je zobrazeno v tabulce 4.

Receptura A je referenční, tudíž neobsahuje žádný mineralizátor. V receptuře B je použit mineralizátor Fepren, namletý na velikost částic 200 μ m, který je vmíchán za sucha spolu s plnicími složkami. V recepturách C₁ a C₂ je použit také mineralizátor Fepren, ale namletý na velikost částic 15 μ m. V receptuře C₁ je vmíchán za sucha spolu s plnicími složkami a v receptuře C₂ je vmíchán až spolu s vodou, plastifikátorem a dusičnanem vápenatým. Receptura D obsahuje mineralizátor Prefes, který je vmíchán za sucha. Všechny mineralizátory jsou v recepturách použity ve stejném množství. Množství vody bylo zvoleno podle optimální vlhkosti směsi. Drobně se lišilo podle typu mineralizátoru a jeho velikosti částic.

Tabulka 4: Složení receptur

Surovina	Označení	Receptura				
		A	B	C ₁	C ₂	D
Křemence	Mirna 2 - 3	6				
	Mirna 1 - 2	28				
	Mirna 0 - 1	27				
Křemičitý písek	PR32	13				
Křemičitá moučka	MT08	21				
Mikrosilika	MS 983	5				
Ca(OH) ₂		1,4				
Plastifikátor	RH701/ACE442	1				
Dusičnan vápenatý		2,5				
Mineralizátor	Prefes	-	-	-	-	0,6
	Fepren 200 μ m	-	0,6	-	-	-
	Fepren 15 μ m	-	-	0,6	0,6	-
H ₂ O		1,25	1,33	1,33	1,25	1,33

6.4 Příprava zkušebních těles

Všechny suché složky jednotlivých receptur byly naváženy a následně umístěny do homogenizéru, kde se směs 24 hodin homogenizovala. Následně byla směs smíchána s daným mineralizátorem a tekutými komponenty v laboratorní míchačce. Vlhkost surovinové směsi se pohybovala mezi 1 – 1,5%. Z drobenky byly lisovány zkušební tělesa tvaru válečků o průměru 40mm. Lisování probíhalo tlakem 20kN. Odlisovaná tělesa jsou zobrazena na obrázku 20. Vylisovaná tělesa byla vypálena v laboratorní peci na teplotu 1415°C s dobou výdrže 10, 20 a 30 hodin. Náběh na maximální teplotu trval 12 hodin. Tělesa vypalovaná při izotermické výdrži 10 a 20 hodin byla po vytažení z pece umístěna do sušárny s teplotou 220°C, kde probíhalo pomalé chlazení. U těles vypalovaných při izotermické výdrži 30 hodin probíhalo chlazení pomalu v chladnoucí peci. Vypálená zkušební tělesa jsou zobrazena na obrázku 21.



Obrázek 20: Zkušební tělesa po vylisování



Obrázek 21: Tělesa po výpalu

6.5 Výsledky a vyhodnocení

Na vzorcích byly provedeny zkoušky uvedené v kapitole 6.1. Výsledky byly zpracovány a jsou uvedeny níže v tabulkách a grafech. V tabulce 5 jsou uvedeny vypočtené hodnoty vlastností důležitých pro posouzení kvality dinasů.

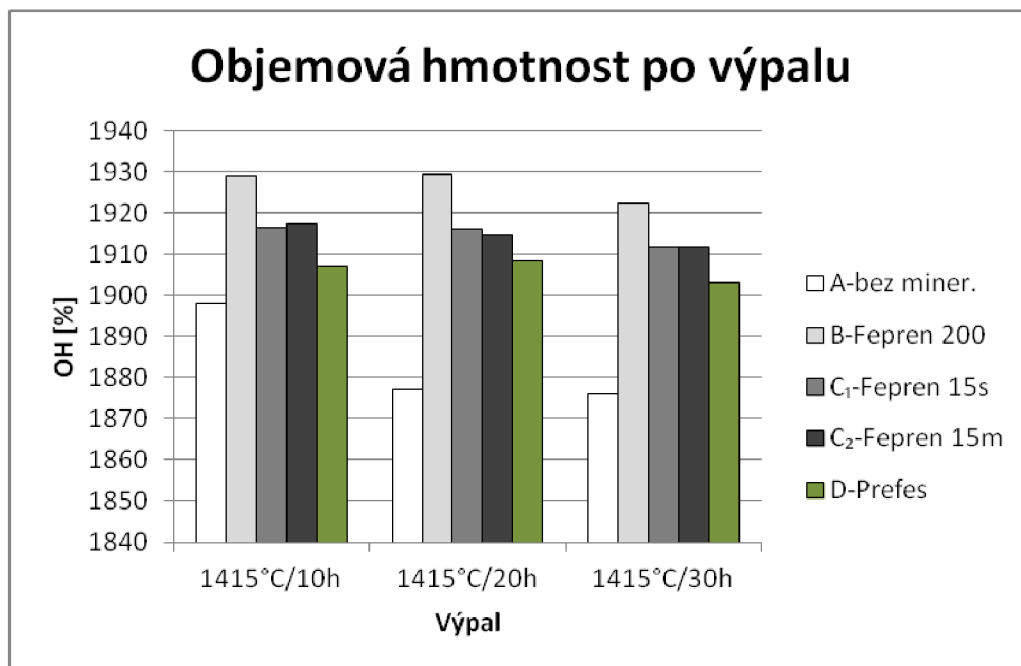
Tabulka 5: Vypočtené vlastnosti pro dané receptury a výpaly

A - bez mineralizátoru								
Vzorek	Výpal	DC [%]	NV [%]	PZ [%]	ZH [kg/m ³]	OH _{vyl.} [kg/m ³]	OH [kg/m ³]	f _c [MPa]
A1	1415°C/10h	6,5	9,3	17,7	2308	2319	1898	23,5
A2	1415°C/20h	9,3	9,8	18,5	2302	2396	1877	29,8
A3	1415°C/30h	8,6	9,8	18,3	2298	2380	1876	28,6
B - mineralizátor fepren (200µm)								
Vzorek	Výpal	DC [%]	NV [%]	PZ [%]	ZH [kg/m ³]	OH _{vyl.} [kg/m ³]	OH [kg/m ³]	f _c [MPa]
B1	1415°C/10h	7,7	8,6	16,7	2315	2381	1929	45,4
B2	1415°C/20h	5,8	8,5	16,4	2309	2338	1929	47,5
B3	1415°C/30h	5,1	8,7	16,7	2307	2327	1923	44,7
C1 - mineralizátor fepren (15µm - vmíchám za sucha)								
Vzorek	Výpal	DC [%]	NV [%]	PZ [%]	ZH [kg/m ³]	OH _{vyl.} [kg/m ³]	OH [kg/m ³]	f _c [MPa]
C ₁ 1	1415°C/10h	5,0	9,1	17,3	2318	2297	1916	41,1
C ₁ 2	1415°C/20h	5,7	8,9	17,0	2308	2318	1916	43,2
C ₁ 3	1415°C/30h	5,2	9,0	17,2	2309	2315	1912	41,9
C2 - mineralizátor fepren (15µm - vmíchám za mokra)								
Vzorek	Výpal	DC [%]	NV [%]	PZ [%]	ZH [kg/m ³]	OH _{vyl.} [kg/m ³]	OH [kg/m ³]	f _c [MPa]
C ₂ 1	1415°C/10h	5,1	8,9	17,2	2314	2310	1917	38,3
C ₂ 2	1415°C/20h	3,9	8,9	17,1	2308	2300	1915	39,7
C ₂ 3	1415°C/30h	5,3	8,9	17,1	2306	2333	1912	41,8
D - mineralizátor prefes								
Vzorek	Výpal	DC [%]	NV [%]	PZ [%]	ZH [kg/m ³]	OH _{vyl.} [kg/m ³]	OH [kg/m ³]	f _c [MPa]
D1	1415°C/10h	5,0	9,2	17,6	2314	2301	1907	34,4
D2	1415°C/20h	4,8	9,1	17,3	2308	2310	1908	34,3
D3	1415°C/30h	5,6	9,1	17,3	2302	2325	1903	31,4

6.5.1 Zhodnocení receptur a jednotlivých výpalů

Objemová hmotnost:

Důležitým parametrem posouzení kvality dinasů je objemová hmotnost, která je spojena s dalšími vlastnostmi, jako jsou nasákavost, pórovitost i pevnost v tlaku.

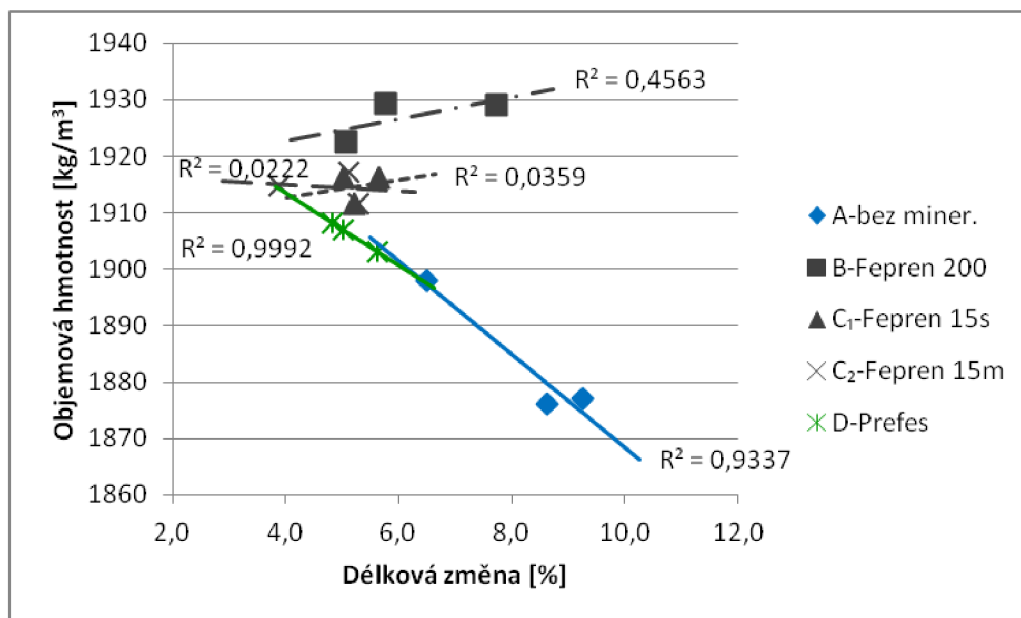


Obrázek 22: Srovnání receptur a výpalů dle objemové hmotnosti

Na obrázku 22 jsou srovnány receptury a jednotlivé výpaly dle objemové hmotnosti. Receptura A (bez mineralizátoru) má objemovou hmotnost značně nižší než ostatní receptury, ve kterých je použit mineralizátor. Rozdíl je markantnější při delších výdržích na maximální teplotě. Nejlepších hodnot se dosahuje v receptuře B (s mineralizátorem Fepren mletým na 200 μ m). Receptury C₁ a C₂ s mineralizátorem Fepren mletým na 15 μ m vykazují objemovou hmotnost nižší. Způsob zamíchání mineralizátoru (za sucha a za mokra) nemá na objemovou hmotnost podstatný vliv. Receptura D s mineralizátorem Prefes má objemovou hmotnost nejnižší (z receptur s mineralizátorem).

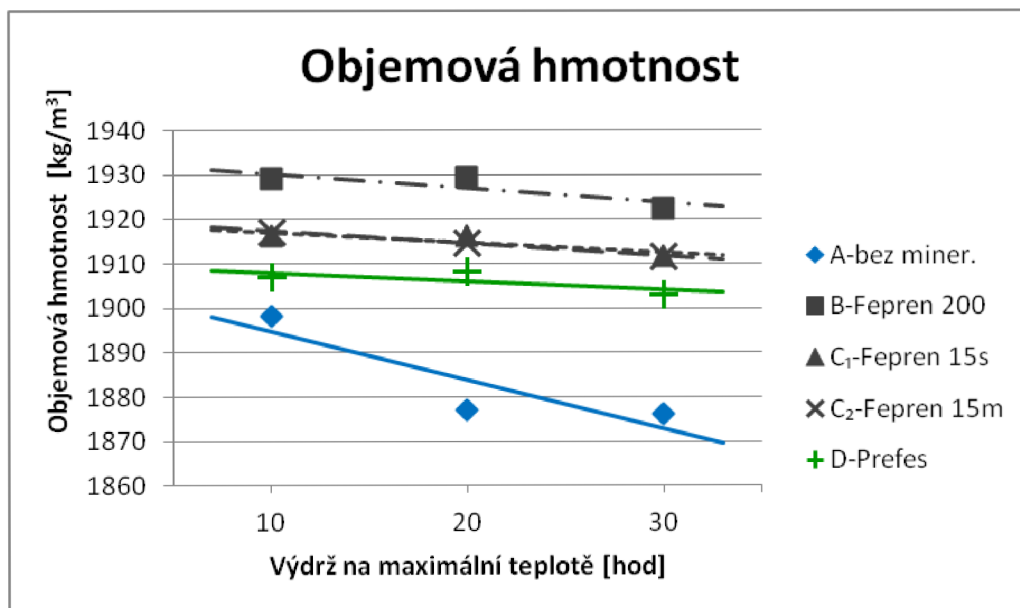
Objemová hmotnost po výpalu je závislá na délkových změnách, které nastávají po výpalu. Při výpalu dinas nabývá na objemu a tím pádem objemová hmotnost klesá. Je to dobře patrné na obrázku 23, ve kterém je zobrazena

závislost objemové hmotnosti na délkových změnách pro jednotlivé receptury. Pro některé receptury objemová hmotnost při větších délkových změnách stoupá, ale hodnota spolehlivosti je nízká, tudíž se jedná spíše o chybu v měření. Pro receptury s vysokou hodnotou spolehlivosti je klesající trend dobře patrný.



Obrázek 23: Závislost objemové hmotnosti na délkových změnách

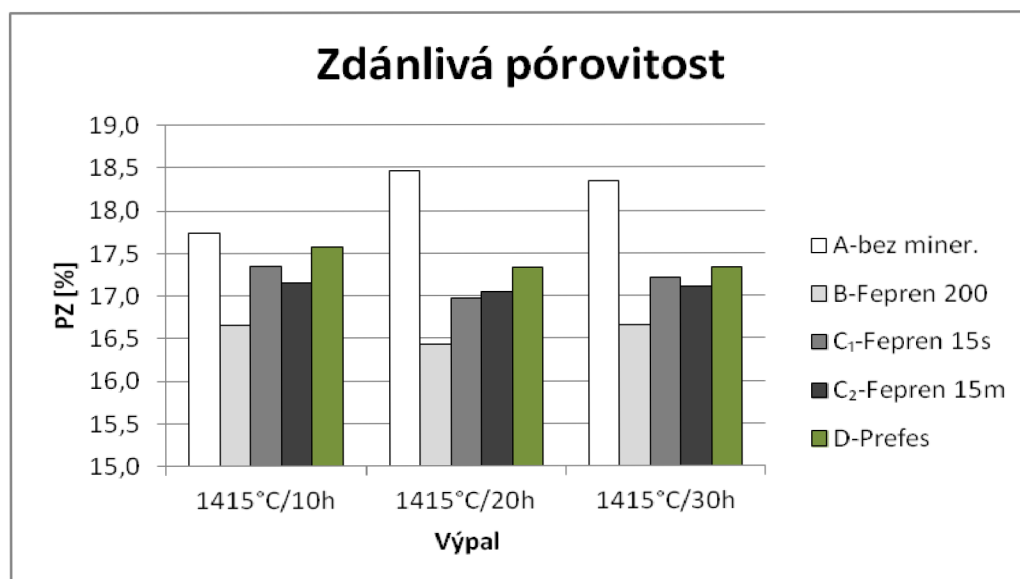
Závislost objemové hmotnosti na délce výdrže na maximální teplotě zobrazuje obrázek 24. Pro všechny receptury má závislost klesající charakter, ale kromě receptury A jsou rozdíly objemových hmotností velmi malé. Objemová hmotnost při delším výpalu klesá, ale ne příliš výrazně. Je to dáno dokonalejší přeměnou křemene. Při izotermické výdrži 10 hodin zbývá ještě v materiálu větší procento zbytkového (nepřeměněného) křemene. Prodlužování této izotermické výdrže a tím pádem i výpalu má za následek dokonalejší přeměnu křemene v jeho modifikace tridymit a cristobalit, které mají větší objem než počáteční křemen. Tím pádem objemová hmotnost se vzrůstající délkou výpalu klesá.



Obrázek 24: Závislost objemové hmotnosti na délce výpalu

Zdánlivá pórovitost:

Zdánlivá pórovitost je další důležitou vlastností. Přímo ovlivňuje nasákavost a do jisté míry také pevnost v tlaku.

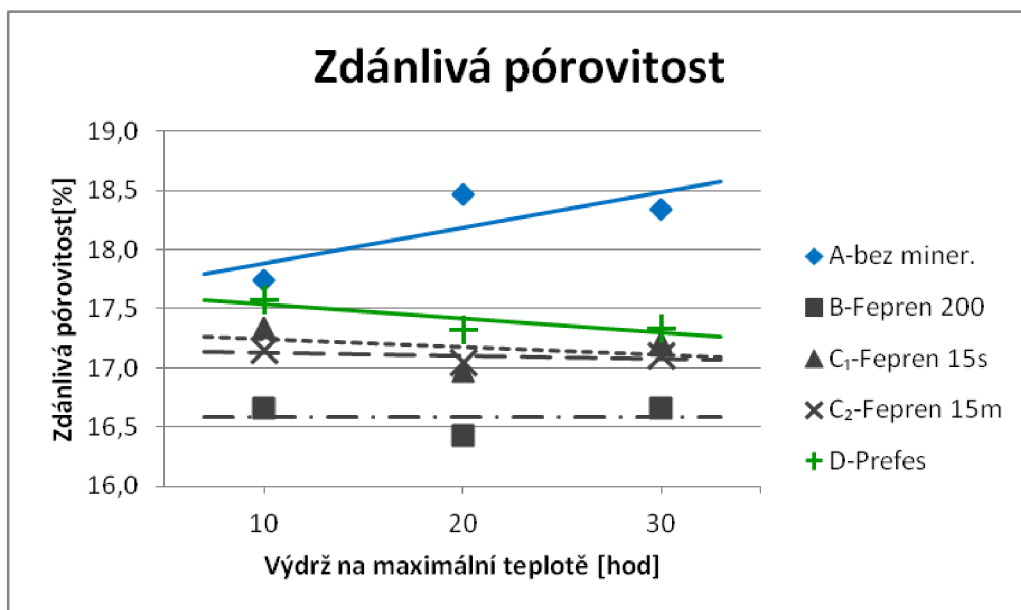


Obrázek 25: Srovnání receptur a výpalů dle zdánlivé pórovitosti

Obrázek 25 zobrazuje srovnání receptur a délky výpalu dle zdánlivé pórovitosti. Receptura A (bez mineralizátoru) má zdánlivou pórovitost největší. Nejlepší hodnoty vykazuje receptura B. Receptury C₁ a C₂ mají velmi podobné hodnoty,

takže můžeme opět usuzovat, že způsob zamíchání mineralizátoru nemá na výsledek podstatný vliv. Receptura D má ze všech receptur, ve kterých byl použit mineralizátor, zdánlivou pórovitost nejvyšší.

Obrázek 26 zobrazuje vliv délky výpalu na zdánlivou pórovitost. Trend je vesměs klesající, kromě receptury A. Z hodnot zobrazených v tabulce 5 je ale zřejmé, že hodnoty se liší velmi málo. Délka výpalu tedy nemá na zdánlivou pórovitost podstatný vliv.

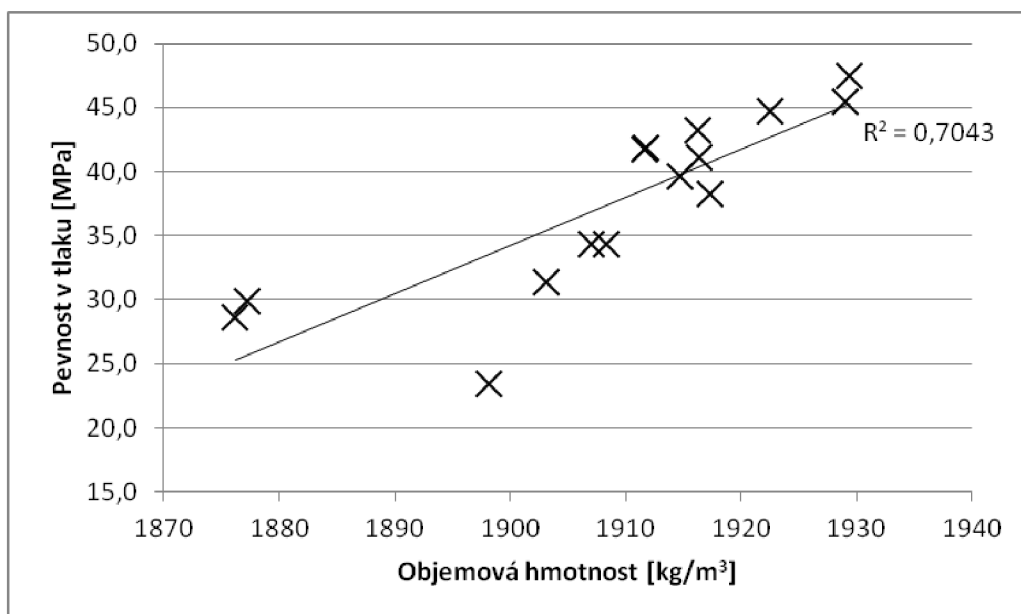


Obrázek 26: Závislost zdánlivé pórovitosti na délce výpalu

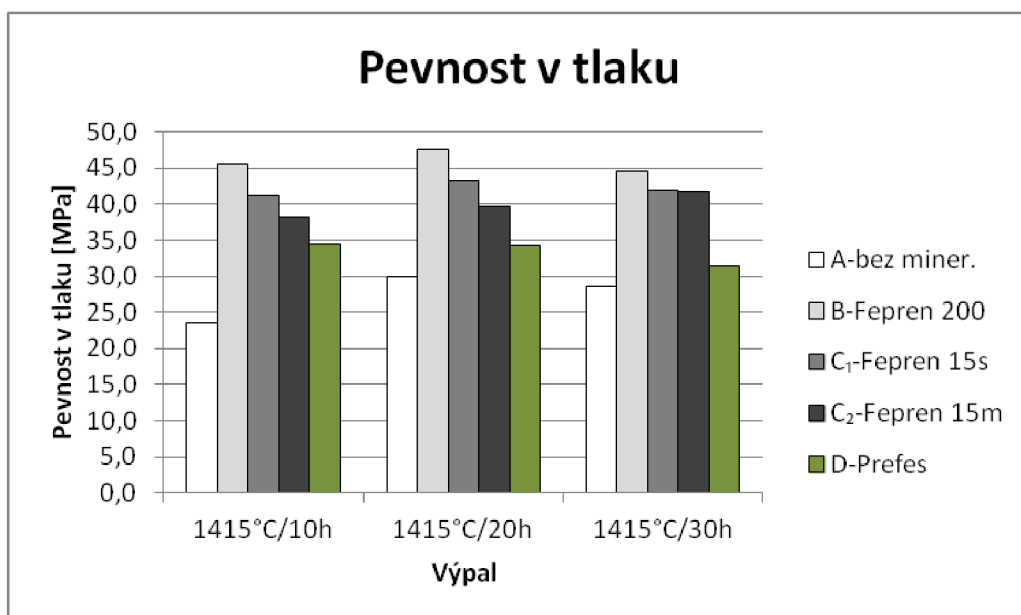
Pevnost v tlaku:

Pro pevnost je veličina závislá na objemové hmotnosti a pórovitosti. Čím hutnější je materiál, tím bude jeho pevnost v tlaku větší. To dokazuje obrázek 27, na kterém je zobrazena pevnost v tlaku v závislosti na objemové hmotnosti. Na dalším obrázku 28 je zobrazeno srovnání receptur a výpalů dle pevnosti v tlaku. Opět se potvrzují výsledky z výše uvedených vlastností. Nejlepších hodnot dosahuje receptura B. Receptura A, bez mineralizátoru, vykazuje pevnosti nejnižší. Receptury C₁ a C₂ vykazují o trochu menší pevnosti než receptura B, opět jsou si jejich hodnoty velmi blízké. A receptura D s mineralizátorem Prefes vykazuje pevnosti z receptur s mineralizátorem nejnižší.

Při srovnání délky výpalů jsou hodnoty opět velmi podobné a nelze z nich vyvodit výrazný vliv délky výpalu na tlakovou pevnost.



Obrázek 27: Závislost pevnosti v tlaku na objemové hmotnosti



Obrázek 28: Srovnání receptur a výpalů dle pevnosti v tlaku

Mineralogické složení:

Důležitým faktorem pro posouzení kvality dinasů je jeho mineralogické složení. Obsah jednotlivých modifikačních fází křemene udává do jisté míry jeho odolnost i životnost. Hlavním kritériem posouzení kvality dinasů z hlediska mineralogického složení je obsah tridymitu. Jako minerál vykazuje nejmenší

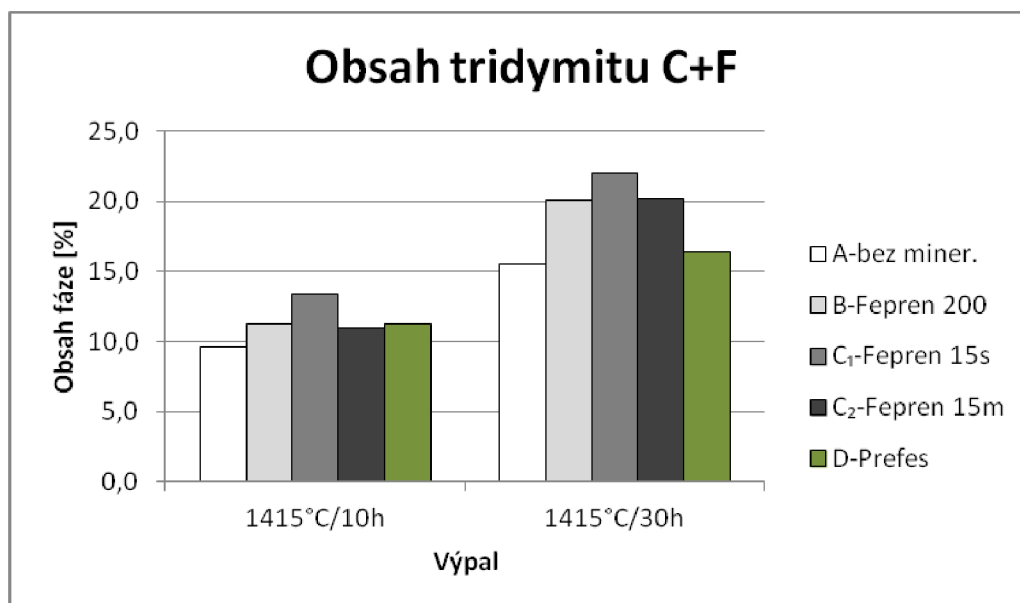
objemové změny při změnách teploty, proto je jeho vysoký obsah v dinasu žádaný.

RTG analýze byly podrobeny vzorky každé receptury a to pro izotermickou výdrž 10 a 30 hodin na maximální teplotě. V tabulce 6 je uvedeno procentuelní zastoupení jednotlivých modifikačních fází křemene u zkoumaných vzorků.

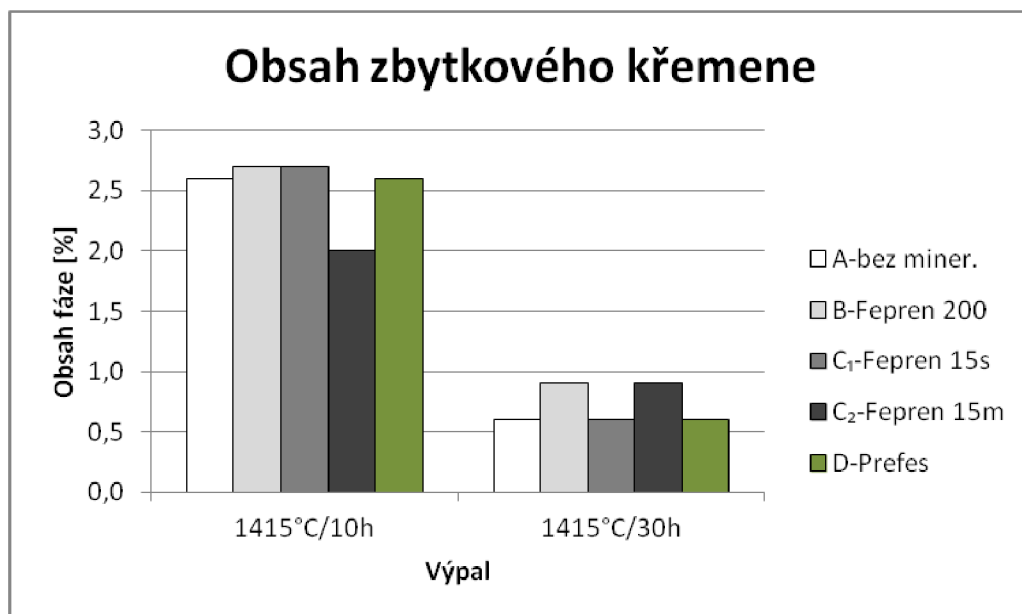
Tabulka 6: Zastoupení modifikačních fází křemene ve vzorcích

Vzorek		Obsah fáze [%]					
Ozn.	Výpal	Crist	Trid C1	Trid F1	Trid C+F	Zbyt. Křemen	Skl. Fáze
A1	1415°C/10h	72,2	0,0	9,6	9,6	2,6	15,7
A3	1415°C/30h	64,3	3,5	12,0	15,5	0,6	19,7
B1	1415°C/10h	68,3	1,7	9,6	11,3	2,7	17,7
B3	1415°C/30h	66,9	7,6	12,5	20,1	0,9	12,1
C ₁ 1	1415°C/10h	70,1	2,3	11,1	13,4	2,7	13,8
C ₁ 3	1415°C/30h	60,2	5,2	16,8	22,0	0,6	17,2
C ₂ 1	1415°C/10h	60,7	3,1	7,9	11,0	2,0	26,3
C ₂ 3	1415°C/30h	62,7	2,9	17,3	20,2	0,9	16,2
D1	1415°C/10h	74,4	3,9	7,4	11,3	2,6	11,6
D3	1415°C/30h	60,3	3,4	13,0	16,4	0,6	22,8

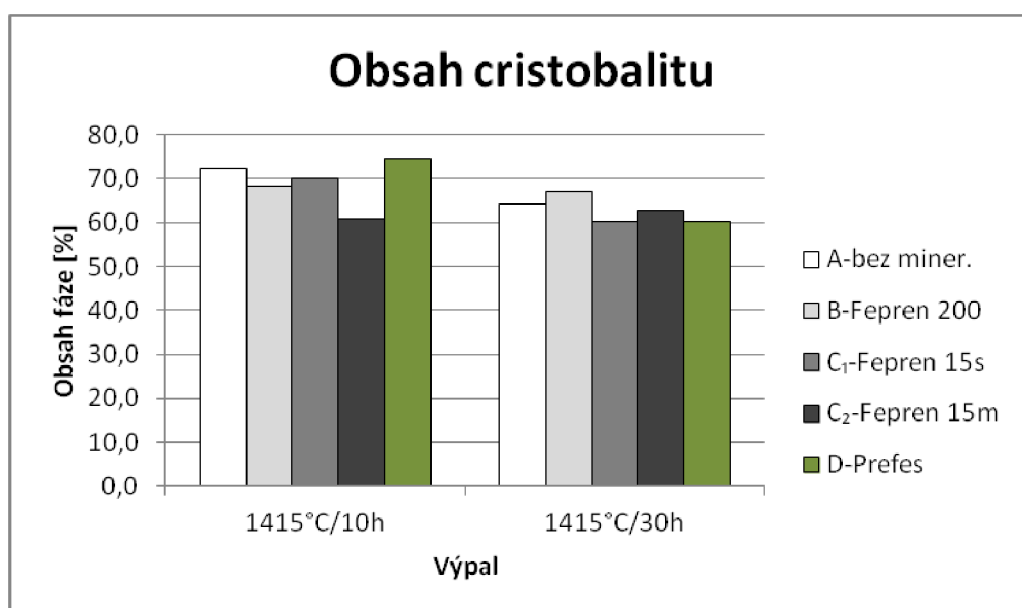
Délka izotermické výdrže na maximální teplotě při výpalu má velký vliv na obsah tridymitu. Delší výpal podporuje tvorbu tridymitu na úkor cristobalitu a zbytkového křemene.



Obrázek 29: Srovnání receptur a výpalů dle obsahu tridymitu



Obrázek 30: Srovnání receptur a výpalů dle obsahu zbytkového křemene



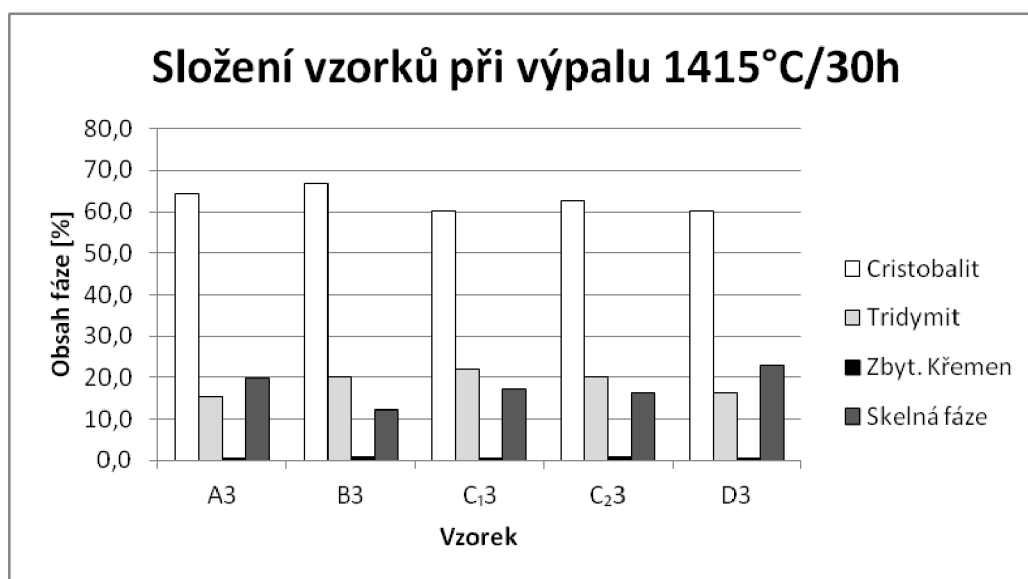
Obrázek 31: Srovnání receptur a výpalů dle obsahu cristobalitu

Na obrázcích 29, 30 a 31 je uvedeno srovnání receptur a mineralizátorů dle obsahu modifikačních fází křemene. Jak bylo napsáno výše, výpal s izotermickou výdrží 30 hodin je z hlediska výsledného obsahu tridymitu výhodnější než výpal s izotermickou výdrží 10 hodin.

Použití mineralizátorů zvyšuje celkový obsah tridymitu oproti receptuře bez mineralizátoru. Nejlepších výsledků bylo dosaženo s mineralizátorem Fepren mletým na 15 µm zamíchaným za sucha. Obecně lze říct, že mineralizátor

Fepren (mletý na 200 μ m i 15 μ m) je účinnější pro tridymitovou přeměnu než mineralizátor Prefes.

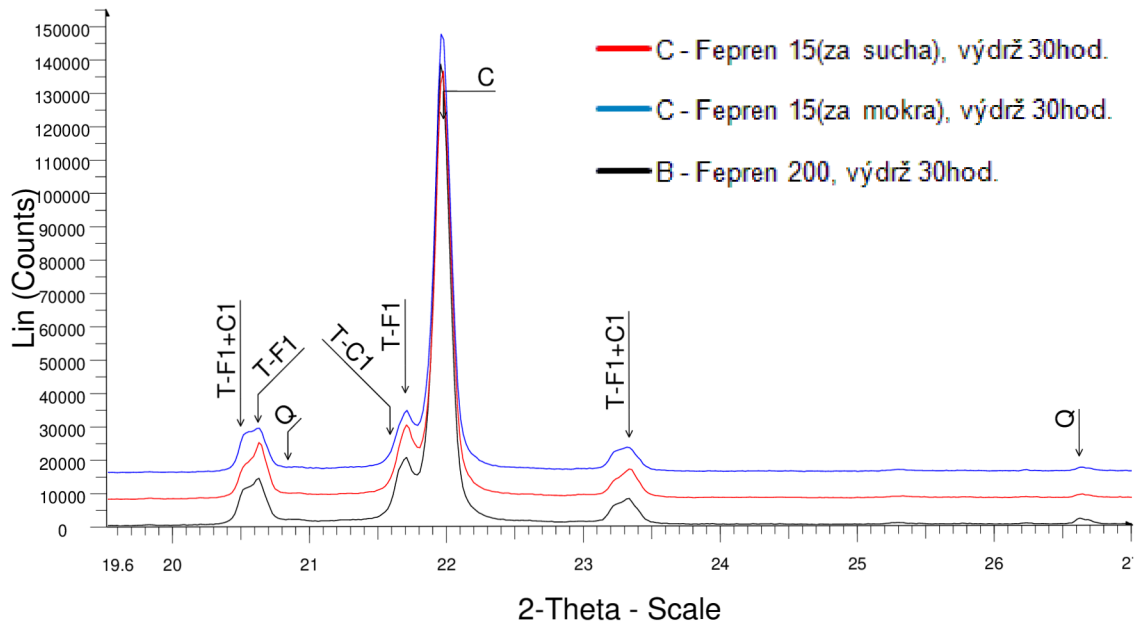
Na obrázku 32 je zobrazeno mineralogické složení jednotlivých receptur při výpalu 1415°C/30hodin. Hlavní fáze každého vzorku je cristobalit, menší zastoupení má tridymit a skelná fáze. Je viditelné, že zbytkový křemen má proti ostatním fázím zanedbatelnou hodnotu.



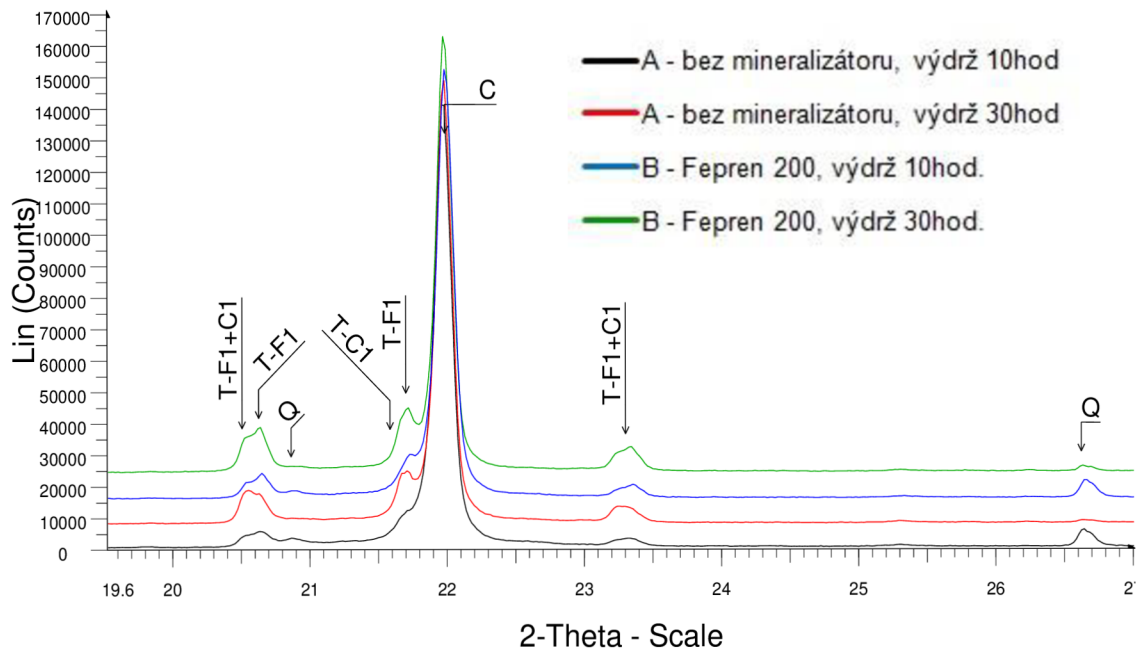
Obrázek 32: Mineralogické složení vzorků

Difraktogramy vybraných vzorků:

Na následujících obrázcích jsou výstupy RTG analýzy v podobě difraktogramů. Označení T – F1 = tridymit F1, T – C1 = tridymit C1, Q = zbytkový křemen a C = cristobalit.



Obrázek 33: Difraktogram vzorků mineralizátoru Fepren



Obrázek 34: Difraktogram vzorků bez mineralizátoru a s mineralizátorem Fepren(200 μ m)

Na obrázku 33 je srovnání receptur s mineralizátorem Fepren při výpalu s izotermickou výdrží 30 hodin. Receptura C₂ s mineralizátorem Fepren mletým na 15 μm zamíchaným za sucha vykazuje ostřejší píky, což značí dokonalejší krystalizaci daných forem křemene. Jinak je velikost i rozložení píků pro všechny 3 druhy mineralizátoru Fepren defakto stejné.

Obrázek 34 zobrazuje srovnání délky izotermické výdrže u receptury bez mineralizátoru a u receptury s mineralizátorem Fepren mletým na 200μm. Je dobře patrný nárůst píků tridymitu (T1 i C1) a pokles píků u zbytkového křemene (Q) při zvětšení doby izotermické výdrže.

7 ZÁVĚR

V teoretické části práce je shrnuta problematika dinasového materiálu. Nejprve je popsáno chování oxidu křemičitého při vysokých teplotách. Znalost tohoto chování SiO_2 je základním stavebním kamenem pro výrobu i používání dinasového materiálu. Jsou popsány hlavní průmyslové výrobní procesy, ve kterých se používá dinas. Konkrétně sklářské pece, koksovací baterie a ohřivače větru vysokých pecí. Dále je popsán technologický proces výroby od přípravy pracovní hmoty až po výpal a chlazení hotových výrobků, hlavní suroviny potřebné pro výrobu i další přísady. V neposlední řadě jsou v práci shrnuty důležité vlastnosti dinasu a jejich zkoušení.

V praktické části práce byl proveden výzkum zaměřený na vliv různých druhů mineralizátorů na dinasový materiál, vliv způsobu jeho zamíchání do pracovní hmoty a také vliv délky výpalu. Výsledky jsou uvedeny v kapitole 6.5. Z použitých mineralizátorů se dosahuje nejlepších výsledků s mineralizátorem Fepren mletým na $200\mu\text{m}$. Dosahuje pevnosti v tlaku vyšší než 45MPa , objemové hmotnosti cca 1930kg/m^3 a zdánlivé pórovitosti cca $16,5\%$. Receptury se stejným mineralizátorem mletým na $15\mu\text{m}$ mají výše uvedené vlastnosti horší a receptura s mineralizátorem Prefes vykazuje oproti ostatním recepturám, ve kterých je použit mineralizátor výsledky nejhorší.

U receptury C (s mineralizátorem Fepren mletým na $15\mu\text{m}$) byl zhodnocen také vliv způsobu jeho zamíchání. V prvním případě byl homogenizován spolu se suchými komponenty za sucha a v dalším případě byl zamíchán za mokra, až spolu s tekutými komponenty. Jelikož se výsledky od sebe výrazněji neodlišují, vliv způsobu zamíchání na vlastnosti dinasu nebyl prokázán.

Výpal byl hodnocen z hlediska izotermické výdrže na maximální teplotě 1415°C . Délka výdrže byla 10, 20 a 30 hodin. Srovnání je zobrazeno například na obrázcích 24 a 26. Je z nich patrné, že délka výdrže má větší vliv na recepturu bez mineralizátoru, hlavně na objemovou hmotnost, která klesá s prodlužující se dobou výpalu. Pro receptury s mineralizátorem jsou dosažené výsledky při různých délkách výdrže velmi podobné a nelze z nich vyvodit jednoznačný vliv délky výdrže při výpalu na výsledné vlastnosti.

Mineralogické složení bylo hodnoceno na dvou vzorcích od každé receptury při nejkratší a nejdelší době izotermické výdrže u výpalu. Pro dinas je nejdůležitější modifikační fází křemene tridymit, proto se kvalita hodnotí hlavně podle jeho obsahu v materiálu. S prodlužující dobou výpalu se zlepšuje stupeň přeměny křemene, roste obsah tridymitu a snižuje se obsah cristobalitu a zbytkového křemene.

Z výsledků je prokazatelné, že použití mineralizátoru podporuje tridymitovou přeměnu a zvyšuje obsah této fáze ve výsledném produktu oproti receptuře bez mineralizátoru. Z hlediska účinnosti mineralizátorů vyšel nejlépe mineralizátor Fepren. Největší obsah tridymitu vykazuje tento mineralizátor mletý na 15 μ m při zamíchání za sucha (cca 22%). Z mineralogického hlediska je použití tohoto mineralizátoru a jeho homogenizování spolu se suchými složkami nevhodnější. Rozdíl v obsahu tridymitu proti receptuře, kde je stejný mineralizátor zamíchán za mokra, a receptuře, kde je použit stejný mineralizátor mletý na 200 μ m, činí jen asi 2%. S přihlédnutím k přesnosti metody jde o malý rozdíl a nelze z něho prokázat vliv jemnosti mletí a způsob homogenizace na výsledné vlastnosti.

Provozní výpal dinasu je mnohem delší než výpal v prováděném experimentu. Proto lze předpokládat, že přeměny křemene při provozním výpalu proběhnou ještě dokonaleji a výsledné vlastnosti budou taky lepší.

Nutno podotknout, že vliv homogenizace surovinové směsi a vliv různých druhů mineralizátorů při výrobě dinasu bude předmětem dalších výzkumů, ve kterých je nutno ověřit vliv dalších faktorů (např.: vlhkost surovinové směsi) na výsledný produkt.

Literatura

- [1] STAROŇ Jozef, TOMŠŮ František. Žiaruvzdorné materiály: výroba, vlastnosti, použitie, Alfa, 1992, 400 s. ISBN 80-05010230
- [2] TOMŠŮ, F. ČERMÁK, A. 1964. Šamot a dinas. SVTL Bratislava 1964, str. 188-262.
- [3] NEVŘISOVÁ Lenka. Studium mikrostruktury žárovzdorných materiálů. Disertační práce. VUT v Brně. 152 s. 2005.
- [4] BUDNIKOV, P. Technologie keramiky a žárovzdorného zboží, Praha 1960
- [5] NEVŘISOVÁ, L.; LANG, K.; KOTOUČEK, M.; DVOŘÁK, S.; VAŠICA, L. Ohříváče vysokopečního větru (OV) – dinas v OV a jeho vývojový trend. In Hutní keramika 2013. Ostrava: VŠB Ostrava, 2013. s. 35-41. ISBN: 978-80-87294-43- 7.
- [6] BAL, A. S.; SAMANTA, A. K.; ADAK, S. The influence of silicon carbide addition on the thermo-mechanical properties of silica bricks. In Unitecr 2009. s. 700-703. ISBN: 978-1-61782-175-2
- [7] KARTIK, R.; GANGULI, S.; ADAK, S. Effect of various additives on polymorphic transformation in silica bricks. In Unitecr 2009. s. 674-677. ISBN: 978-1-61782-175-2
- [8] KOTOUČEK, M.; LANG, K.; NEVŘISOVÁ, L. Czech silica bricks – history, present time and future. In Refra Hitherm 2014. s. 73-83
- [9] ROUTSCHKA, G.; WUTHNOW, H. Pocket manual Refractory Materials, 2008. ISBN: 978-3-8027-3158-7
- [10] ŠAŠEK, L.; BARTUŠKA, M. Laboratorní metody v oboru silikátů, Praha 1981
- [11] NEVŘISOVÁ, L.; KOTOUČEK, M.; VAŠICA, L. Dinas – tradiční žárovzdorný materiál pro koksárenské baterie. In Paliva. Vysoká škola chemicko- technologická v Praze JE JF, 2012, roč. 2012, č. 4, s. 106-110. ISSN: 1804- 2058.
- [12] *Float glass manufacturing process* [online]. 2013, poslední revize 5.12.2013 [cit.2014-25-05]
Dostupné z: < <http://stewartengineers.com/>>.

- [13] Reichl, J.; Všeticka, M. *Teplota a její měření* [online]. 2012, poslední revize 14.4.2013 [cit.2014-25-05]
Dostupné z: < <http://fyzika.jreichl.com/>>.
- [14] ČSN EN 993-1 Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné
- Část 1: Stanovení objemové hmotnosti, zdánlivé pórovitosti a skutečné pórovitosti
- [15] ČSN EN 993-5 Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné
- Část 5: Stanovení pevnosti v tlaku za studena
- [16] ČSN EN 993-8 Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné
- Část 8: Stanovení únosnosti v žáru
- [17] ČSN EN 993-9 Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné
- Část 9: Stanovení tečení v tlaku
- [18] ČSN EN 993-10 Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné - Část 10: Stanovení trvalých délkových změn v žáru
- [19] ČSN EN 993-12 Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné - Část 12: Stanovení žárovzdornosti