



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

PŘENOS TEPLA V ŽÁROVZDORNÉM VYLOŽENÍ TEPELNÝCH AGREGÁTŮ

TRANSPORT OF HEAT IN REFRACTORY MATERIALS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. LADISLAV PAŘÍZEK

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

DOC. ING. PETR PTÁČEK, Ph.D.



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

| | | |
|------------------------|---|----------------------------------|
| Číslo diplomové práce: | FCH-DIP0673/2012 | Akademický rok: 2012/2013 |
| Ústav: | Ústav chemie materiálů | |
| Student(ka): | Bc. Ladislav Pařízek | |
| Studijní program: | Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820) | |
| Studijní obor: | Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016) | |
| Vedoucí práce | doc. Ing. Petr Ptáček, Ph.D. | |
| Konzultanti: | | |

Název diplomové práce:

Přenos tepla v žárovzdorném vyložení tepelných agregátů

Zadání diplomové práce:

Cílem práce je studium mechanismu přenosu tepla v žárovzdorném vyložení tepelných agregátů.

Termín odevzdání diplomové práce: 3.5.2013

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Ladislav Pařízek
Student(ka)

doc. Ing. Petr Ptáček, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2013

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Diplomová práce je zaměřena na přípravu žáruvzdorného izolačního materiálu vyrobeného pomocí metody napěňování. V teoretické části jsou popsány vlastnosti žáruvzdorných materiálů a to především tepelných vlastností, rozdělení a popis různých způsobů výroby žáruvzdorných izolačních materiálů. V experimentální části se práce zabývá nejdříve problémy spojených s výrobou materiálu, charakterizací připraveného materiálu za pomoci instrumentálních metod a to SEM, XRD a TG-DTA-EGA a zkoumáním přenosu tepla na sestaveném modelovém zařízení.

ABSTRACT

The focus of my master's thesis is a preparation of refractory insulating material made by foaming method. In the theoretic part are described properties of refractory materials especially thermal properties, classification of refractory materials and description of insulating refractory materials production. The experimental part of thesis focus firstly on problem solving during production process of material, characterization of materials with instrumentals method (SEM, XRD and TG-DTA-EGA) and examination of heat transfer in constructed equipment.

KLÍČOVÁ SLOVA

Metoda napěňování, žáruvzdorné izolační materiály, přenos tepla,

KEYWORDS

Foaming method, refractory insulating products, heat transfer

PAŘÍZEK, L. Přenos tepla v žárovzdorném vyložení tepelných agregátů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. 59 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Petr Ptáček, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

Poděkování

Rád bych poděkoval mému vedoucímu, doc. Ing. Petr Ptáček Ph.D., za odborné rady a cenné připomínky, kterými přispěl k vypracování této práce. Také bych chtěl poděkovat zaměstnancům FCH VUT, kteří mi byli nápomocni při tvorbě této práce.

Obsah:

| | |
|--|----|
| Obsah: | 5 |
| 1 ÚVOD | 7 |
| 2 Teoretická část | 8 |
| 2.1 Žárovzdorné materiály | 8 |
| 2.1.1 Definice | 8 |
| 2.1.2 Vlastnosti | 8 |
| 2.1.2.1 Mechanické vlastnosti | 8 |
| 2.1.2.2 Elektrické a magnetické vlastnosti | 9 |
| 2.1.2.3 Ostatní vlastnosti | 10 |
| 2.1.3 Rozdělení | 10 |
| 2.1.3.1 Hlinitanokřemičité výrobky | 11 |
| 2.1.3.2 Zásadité výrobky obsahující méně než 7 % zbytkového uhlíku | 12 |
| 2.1.3.3 Zásadité výrobky obsahující od 7 % do 50 % zbytkového uhlíku | 12 |
| 2.1.3.4 Speciální výrobky | 13 |
| 2.2 Izolační žárovzdorné materiály | 13 |
| 2.2.1 Rozdělení | 13 |
| 2.2.2 Výroba | 14 |
| 2.2.2.1 Přídavek vyhořívajících příměsí | 14 |
| 2.2.2.2 Napěnění vzduchem | 15 |
| 2.2.2.3 Vývin plynných komponent chemickou reakcí | 17 |
| 2.2.2.4 Přídavek těkavých látek | 17 |
| 2.2.2.5 Přídavek lehčeného plniva | 18 |
| 2.2.2.6 Vlákňité izolační materiály | 18 |
| 2.2.3 Vlastnosti | 18 |
| 2.2.3.1 Pórovitost | 18 |
| 2.2.3.2 Propustnost pro plyny | 19 |
| 2.3 Tepelné vlastnosti | 19 |
| 2.3.1 Tepelná vodivost | 19 |
| 2.3.1.1 Metody statické | 19 |
| 2.3.1.2 Metody dynamické | 20 |
| 2.3.1.3 Metoda liniového zdroje | 20 |
| 2.3.2 Tepelná kapacita | 23 |
| 2.3.2.1 Definice | 23 |
| 2.3.3 Žárové vlastnosti | 24 |
| 2.3.3.1 Žáruvzdornost | 24 |
| 2.3.3.2 Tečení za vysokých teplot | 24 |
| 2.3.3.3 Odolnost proti korozi | 24 |
| 3 Experimentální část | 26 |
| 3.1 Postup přípravy | 26 |
| 3.1.1 Příprava pěny | 27 |
| 3.1.2 Složení použitého materiálu | 29 |
| 3.2 Metody použité pro charakterizaci vlastností materiálu | 30 |
| 3.2.1 SEM | 30 |
| 3.2.2 TG-DTA-EGA | 30 |
| 3.2.3 XRD | 31 |

| | | |
|---------|---|----|
| 3.2.4 | ŽMK | 32 |
| 3.2.5 | Měření tepelné vodivosti | 33 |
| 3.2.6 | Stanovení objemové, zdánlivé a měrné hmotnosti a porosity | 34 |
| 3.2.6.1 | Stanovení objemové hmotnosti | 34 |
| 3.2.6.2 | Stanovení zdánlivé porosity | 34 |
| 3.2.6.3 | Stanovení zdánlivé hustoty | 34 |
| 3.2.6.4 | Stanovení měrné hmotnosti | 34 |
| 3.2.6.5 | Stanovení skutečné pórovitosti | 34 |
| 3.2.6.6 | Stanovení uzavřené pórovitosti | 34 |
| 3.3 | Konstrukce modelového zařízení | 35 |
| 4 | Výsledky a diskuze | 38 |
| 4.1 | Vlastnosti použitého materiálu | 38 |
| 4.1.1 | Struktura připraveného materiálu | 38 |
| 4.1.1.1 | Materiál založený na kaolinu | 38 |
| 4.1.1.2 | Materiál založený na šamotovém zlomu | 41 |
| 4.1.2 | Termická analýza | 41 |
| 4.1.2.1 | Hmotnostní úbytky během zahřívání | 42 |
| 4.1.2.2 | Vývoj plynných produktů | 42 |
| 4.1.2.3 | Exo a endo procesy | 43 |
| 4.1.2.4 | Žárová mikroskopie | 44 |
| 4.1.3 | Krystalografické složení | 45 |
| 4.1.3.1 | Materiál založený na kaolinu | 46 |
| 4.1.3.2 | Materiál založený na šamotovém zlomu | 46 |
| 4.1.4 | Fyzikální vlastnosti | 47 |
| 4.2 | Přenos tepla | 48 |
| 4.2.1 | Měření teplotního profilu | 48 |
| 5 | Závěr | 51 |
| | Použitá literatura | 52 |
| | Použité zkratky | 57 |
| | Přílohy | 58 |

1 ÚVOD

Žárovzdorné materiály tvoří různorodou skupinu keramických materiálů, které se pro svou vysokou odolnost vůči vysokým teplotám využívají v rozličných tepelných zařízeních (pece, tavící vany, regenerátory, rekuperátory, kalcinátory a další). Z důvodu zamezení tepelných ztrát a tudíž lepšímu využití energie je proto nutné využívat tepelně izolační materiály. Jedná se především lehčené materiály se skutečnou pórovitostí nejméně 45 %. Pokud tyto materiály odolávají vysokým teplotám (žárovzdorná odolnost odpovídá žároměrce 150) tak se poté mohou nazývat žárovzdorné izolační materiály. Právě těmito materiály, jejich přípravou metodou napěňováním, jejich charakterizací (pomocí SEM, XRD, ŽMK a TG-DTA-EGA) a měření přenosu tepla v sestaveném zařízení se bude zabývat tato diplomová práce [1].

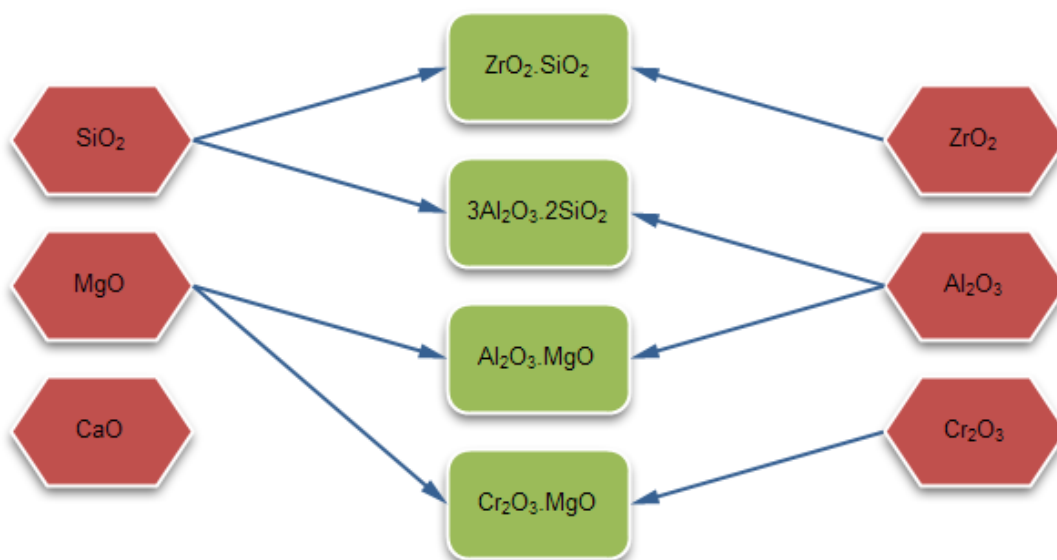
2 Teoretická část

2.1 Žárovzdorné materiály

2.1.1 Definice

Žárovzdorné materiály a výrobky z nich jsou takové, které jsou schopny odolávat žáru. Dají se dělit podle několika kritérií. A to například na keramické – nekeramické, tvarové – netvarové, hutné – izolační, podle materiálového složení a nebo podle teploty použití [2].

Nejdůležitější je teplota použití, která se stanovuje pomocí žároměrek definované normou ČSN EN 993-12. Žárovzdorné materiály odpovídají žároměrkám 150 a vyšším. Odpovídá to teplotám 1 500 °C a vyšším, při kterých vrchol referenční žároměrky, která je zahřívána stanovenou rychlostí za daných podmínek, dosáhne úrovně podložky, na které je žároměrka upevněna. Materiály pro tyto účely jsou vyráběny většinou na bázi dostupných oxidů a jejich sloučenin. Mezi tyto oxidy se řadí především ty oxidy a sloučeniny uvedené na obr. 1 [3].



Obrázek 1: Žárovzdorné oxidy a jejich sloučeniny

Další žárovzdorné materiály jsou pak materiály založené na neoxidických sloučeninách a to například karbidech, nitrídech a boridech (především křemíku) či jiných látkách například grafitu [3].

2.1.2 Vlastnosti

Vlastnosti keramických materiálů jsou silně závislé na jejich struktuře, vlastnostech výchozích látek a technologii použité při jejich výrobě. V této kapitole budou popsány pouze základní vlastnosti, zatímco tepelné a žárové vlastnosti, které jsou rozhodující pro žárovzdorné materiály budou popsány v samostatné kapitole 2.3.

2.1.2.1 Mechanické vlastnosti

Použití keramických materiálů je omezeno poměrně nízkou mechanickou pevností a křehkostí. Při normální teplotě se při namáhání projevuje malá vratná deformace,

kteřá se po překročení okamžitě pevnosti měni na křehký lom. Základním ukazatelem je pevnost materiálu, která je definována jako:

$$R_p = F_{max} / S \quad (1)$$

Kde R_p je mechanická pevnost materiálu (Pa), F_{max} je maximální síla (N), kdy dojde k destrukci tělesa, a S je namáhaný průřez tělesa (m^2).

Výsledná pevnost jako je funkcí několika proměnných a to například mikrostruktura materiálu (objemový podíl jednotlivých fází, jejich chováním, vlastnostech a chováním na fázových rozhraních), vnitřní teplotní napětí, teplota, relativní vlhkost prostředí, stav povrchu a tvar tělesa atd. [3].

Nejčastěji se stanovují pevnosti v tahu, tlaku, v ohybu a v ohybu rázem. Při stanovení pevnosti v tahu je obtížná především příprava vzorků a celkově uspořádání celé zkoušky, proto je tato hodnota spíše orientační. Nejobvyklejší a nejčastější zkouškou keramických materiálů je zkouška ohybem. Hodnoty pevnosti v ohybu jsou považovány za směrodatné, protože díky jednoduchému tvaru a jednoduchému uspořádání poskytují snadno reprodukovatelné hodnoty. Z hlediska povrchových poruch a trhlin na vzorcích a jejich vlivu na výsledky je nejspolehlivější metodou měření pevnosti v tlaku. Na druhou stranu je tato metoda náročnější na tvar, velikost vzorku a na uspořádání oproti ohybové zkoušce. Co se týká stanovení pevnosti v ohybu rázem, tak tato hodnota poskytuje pouze relativní představu o odolnosti proti úderu [3].

Pro porézní keramické materiály je metoda měření pevnosti v tlaku důležitá i proto, že tyto materiály bývají nejčastěji při aplikacích namáhány právě tlakem. Přičemž obsah pórů ovlivňuje pevnost tak, že zvyšující se obsah pórů vede ke snížení hodnot pevností, které ale stále mají splňovat dostatečné hodnoty pro použití. Existuje také velký rozdíl ve způsobu destrukce materiálu, kdy materiály s nižší pórovitostí vykazují křehký lom, zatímco u materiálů s vysokou pórovitostí dochází při dosažení určitého tlaku k postupné deformaci jednotlivých stěn pórů struktury materiálu [5].

To jak se hodnoty pevnosti pro jeden typ materiálu mohou lišit, a to v závislosti na pórovitosti a z toho vyplývající hustoty jsou ukázány v tabulce 1, kde jsou shrnuty vlastnosti několika šamotových žáruvzdorných izolačních výrobků firmy P-D Refractories CZ a.s.

Tabulka 1: Tabulka pevností v tlaku a hustot některých šamotových žáruvzdorných izolačních materiálů firmy P-D Refractories CZ a.s [6]

| Firemní označení produktu | Označení dle ČSN EN 1094-1 ¹ | Hustota | Pevnost |
|---------------------------|---|--------------------|---------|
| | | kg.m ⁻³ | MPa |
| SL 5-90 | 85-0,55-L | 540 | 2,0 |
| SL 8P-140 | 140-0,8-L | 800 | 8,0 |
| SL 10P-140 | 140-1,0 | 1000 | 7,0 |
| SL 15-140 | 140-1,5 | 1550 | 20,0 |

2.1.2.2 Elektrické a magnetické vlastnosti

Keramické materiály představují různorodou skupinu materiálů, co se elektrotechnických vlastností týká, protože mají široký rozsah hodnot základních

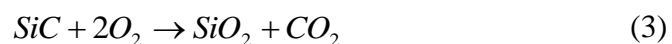
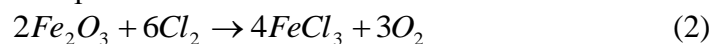
¹ O tomto označení bude více pojednáno v kapitole 2.2.1

elektrických vlastností. Základní z těchto vlastností je permitivita, která udává míru polarizovatelnosti daného materiálu. U keramických materiálů se hodnoty relativní permitivity pohybují v rozmezí 4 řádů. Druhou důležitou vlastností je elektrická vodivost, která vyjadřuje schopnost materiálu vést elektrický proud. Obecně se dá říci, že většina keramických materiálů jsou dielektrika, ale existují speciální polovodivé či vodivé materiály, jejich vodivost se blíží kovům [4].

Co se týká magnetických vlastností, tak základní atomy v silikátových materiálech mají sudý počet elektronů uspořádaných v párech, a proto mají nulový magnetický moment a výsledné materiály jsou diamagnetické. Na druhou stranu ale existují i materiály z této skupiny, které mají neúplnou slupku elektronů a i vhodnou doménovou strukturu, a tak jsou schopny dosáhnout spontánní magnetizace. Této podmínce odpovídají takzvané ferrity o obecném vzorci $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (měkké ferity) a $\text{MeO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ (tvrdé ferity). [3]. Ferity jako magnetické polovodiče nemohou být ekvivalentně nahrazeny žádným jiným materiálem a to kvůli jejich relativně nízké ceně, jednoduché výrobě, nízkým dielektrickým ztrátám, vysoké elektrické odolnosti atd. Tyto vlastnosti mohou být navíc v široké oblasti modifikovány a to použitím jiného složení feritu, či vytvořením kompozitů s jinými keramickými materiály [7, 8].

2.1.2.3 Ostatní vlastnosti

Z ostatních vlastností je nejdůležitější především chemická odolnost. Obecně lze o keramických materiálech říci, že mají vynikající odolnost proti chemickým činidlům a to i za zvýšené teploty. Rozeznáváme plynnou a kapalnou korozi. Plynná koroze se uplatňuje u teplot blízkým taní složek materiálu a prakticky se jedná o sublimaci těchto složek. Další možnosti koroze plyny je reakce plynu se složkou materiálu za vzniku nové sloučeniny. Jako příklad lze uvést korozi chlorem nebo oxidaci karbidů:



Druhým způsobem chemické koroze je koroze kapalinami. Této korozi nejméně odolává skelná fáze keramických materiálů a tak je tento typ koroze nebezpečný především pro glazury, kdy se vyplavují z glazury kationy alkalických kovů [3].

Ke korozi může docházet pouze u jedné složky materiálu a postupnou degradací této fáze může docházet k úplnému rozrušení struktury a ztráty požadovaných vlastností. Takovým příkladem je degradace výztuže v kompozitech. Jako příklad u keramických kompozitů lze uvést degradaci uhlíkových vláken v matici z karbidu nebo nitridu křemíku, kdy dochází při teplotách nad 550 °C v prostředí vzduchu k destrukci namáhaného materiálu již v rámci desítek minut [9].

Další vlastnosti jako pórovitost, propustnost pro plyny budou popsány v kapitole 2.2 se zaměřením na žáruvzdorné izolační materiály a v kapitole 2.3 se zaměřením na tepelné vlastnosti žáruvzdorných izolačních materiálů.

2.1.3 Rozdělení

Rozdělit žáruvzdorné materiály je možné hned několika způsoby. První možností je rozdělení na materiály **hutné** a **izolační**. Toto dělení je podle obsahu pórů přítomných v tělese. Pro hutné výrobky je skutečná pórovitost nižší než 45 %, zatímco pro izolační materiály je skutečná pórovitost vyšší než 45 %. Další možné dělení je na výrobky **tvarové** a **netvarové**. Tvarové výrobky se vyznačují tím, že mají nějakým způsobem

definovaný tvar. Na rozdíl od nich jsou netvarové materiály připravovány jako suché či zvlhčené směsi, ze kterých se až na místě potřeby vytvoří monolitická vyzdívka. Posledním a nejdůležitějším způsobem je rozdělení podle chemického složení přesněji podle obsahu hlavních složek [3].

2.1.3.1 Hlinitanokřemičité výrobky [10]

Jedná se materiály založené na oxidu hlinitém a oxidu křemičitém. Kromě těch, které obsahují vedle oxidu hlinitého, oxidu křemičitého a oxidu železitého více než 5 % jiných oxidů kovů anebo takové, které obsahují více než 1 % uhlíku, karbidů, nitridů, oxid-nitridů nebo podobných látek. Dají se dělit podle několika hledisek:

Druhu výrobku

Dělí se na vysoce-hlinité (HA), šamotové (FC), kyselé šamotové (LF), křemičité (SS) a dinasové (SL).

Klasifikační skupiny

Které jsou určeny obsahem oxidu hlinitého a/nebo oxidu křemičitého, přičemž druhy výrobků odpovídají uvedeným rozsahům uvedených v tabulce 2.

Tabulka 2: Klasifikační skupiny hlinitokřemičitých výrobků

| Druh výrobku | Skupina | Hm. % Al_2O_3 | SiO_2 |
|-----------------|---------|------------------|------------------|
| Vysoce-hlinitý | HA 98 | $x \geq 98$ | |
| Vysoce-hlinitý | HA 95 | $95 \leq x < 98$ | |
| Vysoce-hlinitý | HA 85 | $85 \leq x < 95$ | |
| Vysoce-hlinitý | HA 75 | $75 \leq x < 85$ | |
| Vysoce-hlinitý | HA 65 | $65 \leq x < 75$ | |
| Vysoce-hlinitý | HA 55 | $55 \leq x < 65$ | |
| Vysoce-hlinitý | HA 45 | $45 \leq x < 55$ | |
| Šamotový | FC 40 | $40 \leq x < 45$ | |
| Šamotový | FC 35 | $35 \leq x < 40$ | |
| Šamotový | FC 30 | $30 \leq x < 35$ | |
| Kyselé šamotový | LF 10 | $10 \leq x < 30$ | $x < 85$ |
| Křemičitý | SS 85 | | $85 \leq x < 93$ |
| Dinasový | SL 93 | | $x \geq 93$ |

Druh surovin

Kdy se žáruvzdorné výrobky tvarové hutné zařídují podle hlavní použité suroviny, pokud je její hmotnostní obsah větší nebo rovný 50 %, nebo podle dvou hlavních surovin, je-li obsah jedné hlavní složky menší než 50 %. Těmito surovinami mohou být korund, bauxit, mullit, silimanit a příbuzné minerály jako andalusit a kyanit, šamot, žáruvzdorný jíl, křemenec a jeho příbuzné minerály jako křemenný písek a nebo křemenné sklo.

Stav suroviny

Kdy se suroviny zařídí do jedné ze tří skupin. A to na suroviny přírodní (nevypálené i vypálené), suroviny uměle připravené pálené a tavené suroviny.

Druh vazby

Poslední možností dělení je podle druhu vazby, kdy se rozlišuje na výrobky s keramickou vazbou vytvořenou slinováním při výpalu za teploty vyšší než 800 °C. Dále na výrobky s anorganicko chemickou vazbou vytvořenou chemickou reakcí při teplotě okolí nebo při teplotě nižší než 800 °C. A nakonec výrobky tavené lité, vyrobené úplným roztavením.

2.1.3.2 Zásadité výrobky obsahující méně než 7 % zbytkového uhlíku [11]

Jedná se o výrobky založené především na oxidu hořečnatém a oxidu vápenatém, které ale obsahují množství uhlíku nižší než 7 %. Dají se rozdělit podle několika hledisek podobně jako hlinitanokřemičité výrobky:

Druhu výrobku

Dělí se na skupiny magnezio-vápenaté (ML), magnezio-dolomitové (MD), dolomitové (D) a vápenné (L), magnezitové (M), magnezio-spinelové (M_{Sp}), forsteriové (F), magnezio-chromité (M_{Cr}), chromité (Cr), a magnezio-zirkoničito-křemičité (MZ, MZS).

První čtyři jmenované skupiny (M_L, M_D, D a L) se pak dělí do klasifikačních skupin podle obsahu oxidu hořečnatého a oxidu vápenatého. Zbylé skupiny se pak dělí do klasifikačních skupin podle obsahu oxidu hořečnatého, popřípadě obsahu dalších specifických oxidů (Cr₂O₃, ZrO₂, SiO₂).

Stav suroviny

Suroviny se zařídí do čtyř skupin a to přírodní (surové nebo slinuté), syntetické slinuté, dvojslínkové (magnezio-chromité, magnezio-vápenné) a tavené.

Druh vazby

Poslední možností dělení je podle druhu vazby, kdy se rozlišuje na výrobky s keramickou vazbou vytvořenou slinováním při výpalu. Dále na výrobky s organicko-chemickou vazbou vytvořenou chemickou reakcí při teplotě okolí nebo za zvýšených teplot. Dále s anorganicko-chemickou vazbou vytvořenou chemickou reakcí. A nakonec výrobky tavené lité, vyrobené úplným roztavením.

Dodatečné zpracování

Pokud je prováděno dodatečné zpracování tak musí být u výrobku také uvedeno jedno z následujících značení. A to buď temperováno (při teplotě do 800 °C) nebo impregnováno.

2.1.3.3 Zásadité výrobky obsahující od 7 % do 50 % zbytkového uhlíku[12]

Tyto zásadité výrobky se dělí na tři hlavní skupiny podle obsahu tří hlavních složek. Hlavní složky přitom jsou oxid hořečnatý, uhlík a oxid vápenatý. Tyto tři skupiny jsou dále rozděleny na klasifikační skupiny podle obsahu jednotlivých komponent. Jako

u předchozích skupin se při označování také udává stav základních materiálů, povaha vazby a případně dodatečné zpracování.

Rozeznávají se různé druhy výrobků a to magnezio-uhlíkové (MC), magnezio-dolomio-uhlíkové (MDC), magnezio-vápenno-uhlíkové a dolomito-uhlíkové.

Suroviny pro zásadité výrobky mohou být přírodní (surové nebo slinuté), syntetické slinuté, dvojslínkové nebo tavené. Mohou obsahovat vazby organicko-chemickou, anorganicko-chemickou nebo uhlíkovou. Jako dodatečné zpracování přichází do úvahy temperování, vypálení nebo impregnace.

2.1.3.4 Speciální výrobky [13]

Do této skupiny se řadí výrobky na bázi méně používaných oxidů a další různé kombinované materiály obsahující oxidické i neoxidické složky.

Rozeznávají se různé druhy výrobků založených na různých sloučeninách a to hlinito-chromité (ACr), chromité (Cr), hlinito-chromito-zirkoničito-křemičité (ACrZS), zirkoničité (Z), zirkoničito-křemičité (ZS), hlinito-zirkoničito-křemičité (AZS), hlinito-uhlíkové (AC), hlinito-siliciumkarbido-uhlíkové (ASC), siliciumkarbidové (SiC) a uhlíkové (C).

U těchto výrobků se také uvádí druh surovin, jejich stav, druh vazby a případné dodatečné zpracování podobně jako u předchozích skupin.

2.2 Izolační žárovzdorné materiály

Většina žárovzdorných izolačních materiálů je založena na bázi $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$. Toto složení je odůvodněno snadnou dostupností surovin pro tyto výrobky a malá tepelná vodivost výsledných výrobků. Kromě těchto dvou hlavních oxidů mohou systémy obsahovat také CaO, MgO, oxidy železa, titanu či alkalických kovů. Obecně mají tyto přísady vliv na klasifikační teplotu. Pro izolační žárovzdorné materiály je také nutná podmínka skutečné pórovitosti nejméně 45 % [14].

2.2.1 Rozdělení

Rozdělení žárovzdorných výrobků tvarově izolačních může být podle dvou hledisek viz tabulka 3:

1. podle teploty, při níž trvalé délkové změny v žáru, stanovené podle EN 1094-6, činí 2 % nebo méně
2. podle objemové hmotnosti stanovené podle EN 1094-4, zaokrouhlené na dvě desetinná místa, pro rozlišení výrobků třídy L s vyšší pórovitostí, která se odlišuje od stejného zatřídění podle skupiny 1

Tabulka 3: Tabulka rozdělení žáruvzdorných izolačních materiálů

| Skupina | Teplota provádění zkoušky trvalých délkových změn ² | Horní hranice průměrné objemové hmotnosti pro výrobky třídy L g.cm ⁻³ |
|---------|--|--|
| 75 | 750 | 0,40 |
| 80 | 800 | 0,50 |
| 85 | 850 | 0,55 |
| 90 | 900 | 0,60 |
| 95 | 950 | 0,65 |
| 100 | 1000 | 0,65 |
| 105 | 1050 | 0,65 |
| 110 | 1100 | 0,70 |
| 115 | 1150 | 0,70 |
| 120 | 1200 | 0,70 |
| 125 | 1250 | 0,75 |
| 130 | 1300 | 0,80 |
| 135 | 1350 | 0,85 |
| 140 | 1400 | 0,90 |
| 150 | 1500 | 0,95 |
| 160 | 1600 | 1,15 |
| 170 | 1700 | 1,35 |
| 180 | 1800 | 1,60 |

2.2.2 Výroba

Při výrobě je nejdůležitějším faktorem způsob vytvoření pórovité struktury ve výrobku. Toho se dá docílit několika způsoby popřípadě jejich vzájemnou kombinací. Přičemž kombinace vzájemných způsobů přináší také často zlepšení mechanických vlastností. Nejčastější metoda přípravy těchto pěn je využití polymerní pěny jako šablony, do které je zainpregnována keramická surovina a po vytěkání či vyhoření polymeru zůstává ve výrobku pouze keramická část se strukturou blízké polymerní šabloně [15]. Vyhořívání příměsí, při kterém vzniká struktura materiálu, může být provedeno nejen konvekčními způsoby ohřevu, ale také pomocí mikrovlnného ohřívání. Bylo změřeno, že touto novou metodou je možno dosáhnout rychlejšího vyhořívání příměsí a slinování, čímž je zkrácen výrobní cyklus [16].

2.2.2.1 Přídavek vyhořívajících příměsí

Pro tyto výrobky se používá běžné technologie výroby šamotových nebo vysoce hlinitých materiálů a to nejčastěji z plastického těsta, lisováním popřípadě litím ze suspenze. Rozdíl od klasické výroby ale spočívá v přidání do základní směsi (tvořené

² Teploty udávané pro skupiny jako limitní podle trvalých délkových změn nejsou nezbytně nejvyššími teplotami použití, neboť chování výrobku v provozu nezávisí pouze na teplotě, ale i na podmínkách použití.

ostřivem a pojivem) vyhořívající příměs. Touto příměsí mohou být piliny, rozemleté uhlí, antracit, produkty koksování, koks, dřevěné uhlí, papírová drť, obilné a rýžové plevy, lignin a další odpady organického původu. Obecně by se mělo jednat o takové příměsi, které mají minimální množství popelovin. Důležité je také složení popelovin, které by nemělo obsahovat oxidy alkalických kovů, kovů alkalických zemin a železa. Nejvhodnější by naopak bylo složení podobné složení základní směsi. Nejpoužívanější druh příměsí jsou pravděpodobně piliny, u kterých se ale vyskytuje problém s nasákavostí a s tím spojeným bobtnáním. Což následně vede k nerovnoměrnému smršťování. Co se týká ovlivnění pórovitosti pomocí vyhořívání tak největším hodnotám pórovitosti dochází při použité 15 až 50 % vyhřívacích příměsí. Dalším zvyšováním již dochází pouze k snižování mechanických vlastností. Podstatný vliv má samozřejmě také velikost zrn, kdy s velikostí zrn příměsí roste také velikost pórů. S rostoucí velikostí pórů pak následně roste propustnost pro plyny a klesá pevnost [1].

Z ekonomických důvodů je brán zřetel na použité příměsi, které by měli být co nejlevnější. Z toho důvodu se proto zkoumá možnost využití průmyslových odpadů zpracováním při výrobě lehčených keramických materiálů. Jedná se především o využití zbytků z výroby papíru, které mohou být přidávány do keramických směsí jako vyhořívající příměsi. Bylo dokázáno, že přídavek zbytků z výroby papíru obsahující celulózová vlákna má pozitivní vliv na pevnosti vysušených výrobků, nezpůsobuje žádné problémy při formování výrobků a nevytváří černá jádra pórů. Na druhou stranu přídavek těchto příměsí zvyšuje nutnost použití většího množství záměsové vody pro dosažení dostatečné plasticity a větší smrštění při výpalu [17].

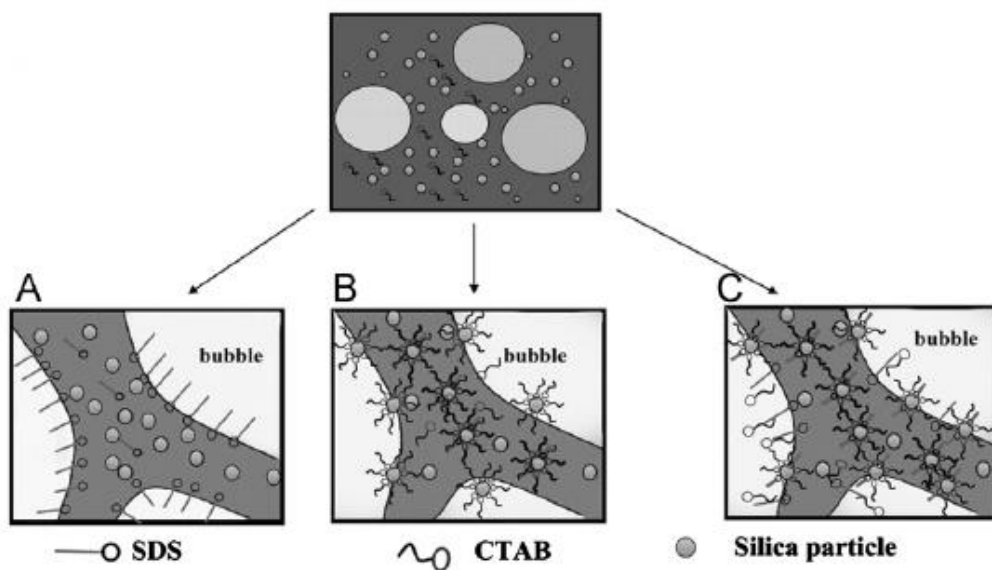
Při používání surovin je také nutné brát na zřetel jejich čistotu, podle které se musí výrobní proces upravit. Jedná se především o to, jestli surovina obsahuje pouze organické spalitelné zbytky, nebo jestli obsahuje některé anorganické nespalitelné části, které se po výpalu stanou součástí struktury. Příkladem toho může být využití papírového odpadu obsahující CaCO_3 pro výrobu žárovzdorných izolačních materiálů na bázi anortitu ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), kdy se uhličitán během výpalu rozkládá na oxid vápenatý a společně s hlinito-křemičitanovými surovinami vytváří anortit [18, 19].

2.2.2.2 Napěnění vzduchem

Při této metodě je základní směs obohacena pěnotvornou látkou nebo odděleně připravenou pěnou, vytvořenou mechanickým našleháním vodných roztoků povrchově aktivních látek. Lze takto připravit výrobky s vysokou pórovitostí a to až 90 %. Důležitým hlediskem při výrobě je stabilita pěny.

Stabilita pěn je obecně řízena třemi různými procesy. První z procesů je odvodňování, které vede ke ztenčení filmu mezi jednotlivými bublinkami. Tento proces řízený způsobem jakým se pohybuje kapalina pěnou, a to jak vlivem kapilárních tak i externích sil jako například gravitace. Je také silně spojený s reologickými vlastnostmi kapaliny. Další proces je zhrubnutí pěny, ke které dochází vlivem difúzi plynů mezi bublinkami. To je způsobeno tím, že tlak plynů uvnitř dvou různě velkých bublinek se liší. Platí zde přitom závislost, že tlak klesá se zvyšujícím se počtem sousedních bublinek. Prakticky to znamená, že malé bublinky, které mají málo sousedů, jsou pod vysokým tlakem. To vede k tomu, že malé bublinky se zmenšují na úkor velkých. Poslední z procesů je nejméně pochopená opalescence pěn. Jedná se o spojování bublinek při dosažení kritické tloušťky filmu mezi bublinkami [20].

Při praktické přípravě stabilita silně závisí už na samotném typu použité pěnotvorné látky (tenzidu). Při použití aniontaktivního tenzidu (např. sodium dodecyl sulfátu SDS) dochází k adsorpci tenzidu na povrch bublinek a snižuje povrchové napětí, ale po čase dochází k slučování a růstu vytvořených bublinek. Důležitou výhodou při použití tohoto typu tenzidu je snadnost vytvoření pěny. Druhou možností je použití kationtaktivních tenzidů (např. cetyl trimethyl amonium bromid CTAB), které se mohou snadno adsorbovat na negativně nabitě částice (například částice siliky). Vznikají tak částečně hydrofobní částice, které se vážou na rozhraní plyn-kapalina mezi bublinkou pěny a materiálem a stabilizují tak pěnu. Vzniká tak dlouhodoběji stabilní pěna. Použitím obou dvou těchto jevů dochází k synergickému efektu se vznikem dobře napěnitelné a dlouhodobě stabilní pěny [21, 22]. Schématické znázornění popsanych efektů je zobrazeno na obr. 2.



Obrázek 2: Mechanismy stabilizace pěny pomocí různých systémů [21]

Existují ale i jiné látky, které stabilizují pěnu, jsou to látky jako kliš, želatina, sulfitový luh, agar-agar a nebo látky odnímající vodu jako jsou piliny, sádra, hlinitodraselné kamence či pórovitý šamot. Na stabilitu a vlastnosti takto vzniklé suspenze má vliv několik faktorů a to hustota keramické fáze (čím vyšší hustota, tím obtížnější vytvoření pěny), velikost částic (čím menší, tím lepší dispergování, velké částice mohou také sedimentovat a rozrušovat pěnu), stav povrchu částic, poměr obsahu pěny a keramické fáze (vyšší podíl pěny způsobuje do určité hodnoty vyšší pórovitost), obsah vody a další faktory. Velký problém při použití této metody je sušení. Protože se pro vytváření výrobků používají kovové či dřevěné formy, tak odvod vlhkosti z materiálu probíhá pouze jednou stěnou výrobku. To vede k nerovnoměrnému rozložení vlhkosti. Další nevýhodou je velké objemové smrštění, které se dá do jisté míry kompenzovat a to třeba přidáním perlitu do směsi. Přesto je ale obvykle nutné, aby byl výrobek na konečný rozměr opracován [1].

2.2.2.3 Vývin plynných komponent chemickou reakcí

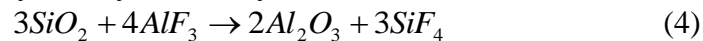
Tento způsob výroby izolačních materiálu spočívá v napěnění plynem, který vzniká při chemické reakci přítomných nebo přidaných látek. Technologie spočívá nejen v samotné tvorbě bublinek plynu (množství a kinetika vývoje plynu) ale také v jejich rozšiřování a fixaci takto vytvořené struktury. Chemické reakce lze rozdělit na několik typů [1]:

- Reakce mezi karbonáty a kyselinami s uvolňováním CO₂

Jako příklad lze uvést reakce dolomitu s kyselinou sírovou (pro šamotové materiály) nebo s kyselinou fosforečnou (pro materiály založené na Al₂O₃).

- Reakce mezi zásadami, kyselinami a solemi s vývinem plynné komponenty

Zde lze jako příklad uvést výrobu vysocehlinitých materiálů s AlF₃.



- Reakce mezi kovy (Al, Ca, Mg, Zn) s kyselinami nebo zásadami při současném vývinu vodíku

Typickým zástupcem této kategorie je reakce hliníku s hydroxidem vápenatým nebo sodným, jejichž malý přídavek téměř nesnižuje žárové vlastnosti. Vodík se ale také může tvořit rozpouštěním Al v suspenzích složených z některých fylosilikátů a vody při pH = 7-10 a to bez nutnosti přidání hydroxidu [23].

- Reakce mezi organickými sloučeninami

Jedná se například o vznik polyuretanových pěn, kdy se surovinová směs rozdělí na dva díly. První díl se smíchá s diisokyanátovou složkou připravované PUR pěny a druhá se smíchá se směsí polyolů, nadouvací složky a případně stabilizátorů či katalyzátorů. Tyto dvě předmíchané směsi se následně smíchají a začne se vyvíjet pěna, která má ve své struktuře jednotlivé části keramické suroviny, které po výpalu v peci vytvoří strukturu s otevřenými póry [24].

- Oxidace nebo rozklad probíhající v taveninách
- Tepelný rozklad karbonátů, peroxidů, siloxanů a dalších

2.2.2.4 Přídavek těkavých látek

Princip této výroby je velmi podobný metodě vyhořívajících příměsí. Spočívá v přidání těkavé většinou organické látky k základní směsi. Tyto látky se za vyšší teploty odpařují popřípadě sublimují a v materiálu po nich zůstávají póry. Princip této metody je podobný přidávání vyhřívacích přísad (může se jednat o aplikaci obou dvou metod), ale s tím rozdílem, že zde přísady z materiálu vytěkají a hoří až následně v nějakém asanačním zařízení [1]. Póry tvořící příměsí mohou být různé organické látky jako vosk, či škrob, dále polymerní sloučeniny nebo i grafit [25].

Přestože nejčastějším materiálem pro výrobu keramických pěn (co se týká filtračních materiálů) se nejvíce užívají polyuretanové (PUR) pěny tak je možno použít i jiné materiály a to například pěnový polystyren, který je schopen se velmi dobře odpařit z materiálu. Možností, jak tento materiál připravit, je vytvoření šablony z polyesteru a tuto šablonu následně zalít keramickou směsí. Pro dosažení rovnoměrného uspořádání je však nutno výrobek zavibrovat. [26].

Nutnost vibrace není nutná za použití PUR pěn jako šablon, kdy se keramická suspenze pouze naimpregnuje a po odstranění přebytečné suspenze se vysuší a vypálí. Výsledné vlastnosti vzniklé keramické struktury jsou závislé na hustotě použité keramické

suspenze a vlastnostech polymerní šablony jako její hustota, velikost pórů, jejich tvar a distribuce [27].

2.2.2.5 Přídavek lehčeného plniva

Jako lehčené plnivo se obvykle používají materiály jako expandovaný perlit, dutý kuličkový korund a duté kuličky na bázi $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$, ale též i drť pěnového šamotu. Kuličkový korund se vyrábí rozfukováním taveniny z kvalitního oxidu hlinitého. Vlivem povrchového napětí a malé viskozity se tavenina sbaluje do kuliček. Takto připravený materiál se dá tvarovat lisováním a výpalem se dají připravit kvalitní lehčené mullitokorundové materiály. Nejčastější je však použití expandovaného perlitu, který se vyrábí z vulkanické horniny složené především z SiO_2 a Al_2O_3 s charakteristicky vázanou vodou [1]. Při zahřívání na 800 až 1 150 °C se jeho objem 10 až 30krát zvětší. Jeho pórovitá struktura o nízké hustotě ho předurčuje k použití jako lehčeného plniva, jako zvukový izolátor a díky jeho nízké vodivosti tak i jako tepelný izolátor. Naopak jeho nevýhodou je velké smrštění při výpalu, pokud je použit jako plnivo. [28].

2.2.2.6 Vláknité izolační materiály

Jedním z typů izolačních materiálů jsou také vláknité materiály. Jedná se o minerální vlákna, která se mohou vyrábět buď z taveniny anebo chemickou cestou. Tepelná odolnost těchto vláken silně závisí na složení. Normální skleněná vlákna se dají použít přibližně do teploty 500 °C a minerální asi do 850 °C. Existují ale i žáruvzdorné vlákna, vyráběná většinou na bázi SiO_2 , Al_2O_3 či ZrO_2 , které jsou použitelné i při teplotách 1 000 až 1 900 °C [1].

Při výrobě vláken z taveniny malým otvorem vychází tavenina, která je rozfukována vodní parou na soustavě rotujících kotoučů. Takto vznikají vlákna, která jsou proudem vzduchu unášena a jsou okamžitě ochlazována. Díky tomu se zachovává skelná struktura vláken, která jsou slabě orientovaná a obsahují malé množství granálie (oblé tvary vláken). Druhou možností je výroba chemickou cestou, která je používána především pro materiály s vysokým obsahem Al_2O_3 , které nelze díky vysoké povrchové aktivitě a malé viskozitě připravovat z taveniny. Popřípadě pro materiály na bázi čistého SiO_2 , kde přípravu z taveniny zas neumožňuje vysoká viskozita taveniny. Princip samotné výroby spočívá v přípravě vláken na bázi anorganicko-polymerní, anorganicko-organicko-polymerní případně organické a následujícím tepelným zpracování takového báze. Pro přípravu vláken z Al_2O_3 se může jednat o různé rozpustné soli hliníku ve směsi s polymery. Při správně zvoleném tepelném zpracování, kdy nebude docházet k velkým objemovým změnám při změně fází Al_2O_3 tak vznikne struktura vláken tvořená mikrokrystalky v amorfni matici [1].

2.2.3 Vlastnosti

2.2.3.1 Pórovitost

Žáruvzdorné materiály obsahují vždy určité procento pórů, které se projevují podle toho, jestli jsou póry uzavřené (jsou sami od sebe izolované) nebo otevřené. Otevřená pórovitost má silnou souvislost s korozi materiálů a s tepelnou izolačností. U izolačních žáruvzdorných materiálů nabývá pórovitost velmi vysokých hodnot (minimálně 45%) a silně tak ovlivňují další vlastnosti těchto materiálů [4, 29].

2.2.3.2 Propustnost pro plyny

S pórovitostí silně souvisí i propustnost pro plyny (podobná souvislost je definována i pro kapaliny), která je definována jako objem plynu prošlého za jednotku času jednotkou plochy vzorku o tloušťce 1 m při tlakovém spádu 1 Pa. Propustnost lze vypočítat ze vztahu:

$$K = \frac{\eta \cdot l \cdot V}{\Delta p \cdot S \cdot \tau} \quad (5)$$

Kde K je propustnost pro plyny, η znamená dynamickou viskozitu plynu, l je výška vzorku, V je objem prošlého plynu, Δp je rozdíl tlaků, S je plocha vzorku a τ je doba průchodu plynu. Výsledná hodnota je závislá na velikosti a propojení pórů, proto je velký problém stanovit tuto hodnotu pro vláknité materiály. Přesné stanovení postupy měření této hodnoty je dáno normou: ČSN EN 993-4 (726020) A Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné. Část 4, Stanovení propustnosti pro plyny [29]. Stanovení této vlastnosti na základě teoretických modelů by zjednodušilo přípravu a to především pro využití keramických pěn na filtrační účely. Problém je v tom, že většina modelů přirovnává tyto materiály k vrstvám jednotlivých zrn, což vede sice k hrubé odchylce, ale zatím se nepodařilo sestavit takový model, který by odpovídal experimentálním datům na základě vlastností připravených materiálů [30].

2.3 Tepelné vlastnosti

2.3.1 Tepelná vodivost

Při různých tepelných aplikacích keramických materiálů je velmi důležitá rychlost přenosu tepla. Pro žárovzdorné izolační materiály je vhodná nízká hodnota tepelné vodivosti. Tepelná energie se přenáší pomocí třech způsobů, a to vedením, zářením a prouděním. U silikátových materiálů se uplatňují všechny tři mechanismy vedení tepla a výsledná vodivost je součtem příspěvků jednotlivých mechanismů viz rovnice 6.

$$\lambda = \lambda_{\text{vedeni}} + \lambda_{\text{proudeni}} + \lambda_{\text{záreni}} \quad (6)$$

Kde λ označuje tepelnou vodivost a index označuje mechanismus přenosu tepla. Vedení je předáváním energie přímým přenosem tepla mezi atomy, které si předávají kvanta tepelné energie tzv. fonony. Přenos tepla zářením se uskutečňuje pomocí fotonům, které se po absorpci přeměňují na teplo. Poslední typ přenosu tepla, proudění, je možný pouze u kapalin, kdy je teplo přenášeno pohybem a míšením [31].

Metody měření tepelné vodivosti můžeme rozlišit na dva typy podle a to na metody statické a dynamické.

2.3.1.1 Metody statické

Metody statické, někdy nazývané též přímé, měří za ustáleného stavu tepelného toku ustálenou intenzitu tepelného toku jednotkou plochy a teplotního gradientu. Tuto definici vyjadřuje rovnice 7:

$$\frac{dQ}{d\tau} = -\lambda A \frac{dt}{dx} \quad (7)$$

Kde dQ znamená množství tepla, která za dobu $d\tau$ projde kolmo k ploše A , λ označuje tepelnou vodivost a dt/dx značí teplotní gradient.

Problém těchto metod spočívá v nutnosti ustálení teploty celého systému, což probíhá velmi pomalu. Dalším problémem při těchto metodách je nutnost zajištění podmínek,

při kterých teplo protéká jen zadaným směrem. To znamená, že se musí zamezit tepelným ztrátám do bočních směrů. Z toho vyplývá nutnost měření jen v tepelně stálé zóně, která se dá vytvořit pomocí bočního ohřevu nebo ochranným pláštěm ze zkoumaného materiálu. Při samotném měření se pak může zaznamenávat dodané teplo nebo měřit teplotní spád ve dvou srovnávaných vzorcích [31].

2.3.1.2 Metody dynamické

Metody dynamické popřípadě metody nepřímé stanovují jinou veličinu, ze které pak lze tepelnou vodivost odvodit. Jednou z metod je měření teplotní vodivosti (difuzivity) při proměnném tepelném toku a zaznamenávání změn teploty. Ze změřené teplotní vodivosti spolu se znalostí hustoty a tepelné kapacity se pak dá vypočítat tepelná vodivost. Další metoda vhodná pro propustné materiály (sklo) měří světelnou propustnost v závislosti na vlnové délce použitého světelného zdroje a teploty. Z těchto hodnot se určí absorpční koeficienty a následně se vypočte tepelná vodivost [31].

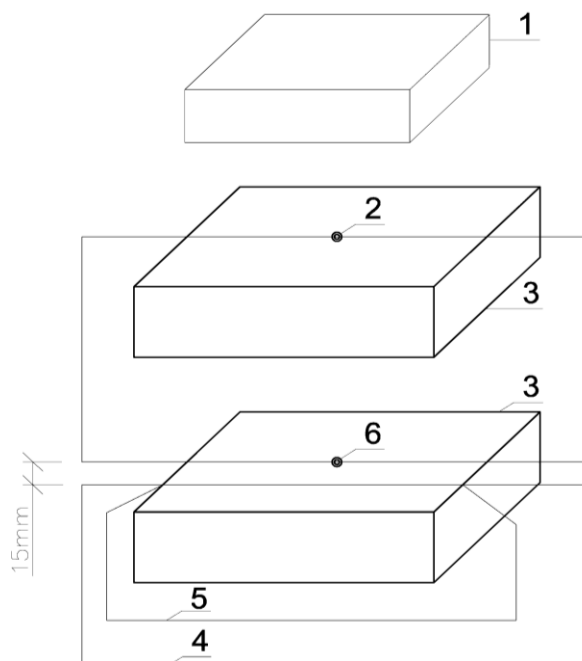
Mezi metody dynamické patří i metody topného drátu, kterým je věnována samostatná část.

2.3.1.3 Metoda liniového zdroje

Metoda liniového zdroje je dynamická měřicí metoda založená na měření teplotního nárůstu v čase v určité vzdálenosti od tepelného zdroje (topného drátu), který je vložen mezi dvě zkušební tělesa. Celá zkušební soustava je v peci zahřáta na zvolenou zkušební teplotu, při které se udržuje. Po ustálení teploty se vzorek místně zahřeje topným drátem o známém výkonu konstantním v čase a rovnoměrném po celé délce tělesa a začne se odečítat nárůst teploty. Způsob uložení topného drátu a měřícího prvku závisí na zvoleném způsobu měření. Existují tři typy uspořádání: paralelní, křížové a uspořádání s odporovým teploměrem.

Paralelní uspořádání

Při tomto uspořádání se v určité vzdálenosti od topného drátu umístí rovnoběžně s topným drátem termočlánek. Měříme nárůst teploty, který je úměrný tepelné vodivosti. Měření se provádí na tělesech, jejichž nejmenší rozměry mohou být 200×100×50 mm. Ve styčných plochách, které jsou obroušeny do roviny, se vytvoří v jedné nebo v obou zářez pro topný drát a termočlánek a to 15 mm od sebe. Topný drát a termočlánek se uloží do drážek a případně se zatmelí tmelem z mletého zkušebního vzorku smíchaného s malým množstvím pojiva (2% roztok dextransu). Takto připravený vzorek viz obr. 3, se umístí do pece a připraví na ohřev pomocí topného drátu. Po dosažení stálé teploty pece se spustí měření a zaznamenává se přesný čas, teplota, ale také úbytek napětí a proud na topném drátu. Postup měření se poté opakuje pro další stanovovanou teplotu [32].



Obrázek 3: Schéma uspořádání pro měření tepelné vodivosti metodou liniového ohřevu pro paralelní uspořádání. Popisky: 1 – poklop, 2 – srovnávací termočlánek (může být umístěn na vrstvě izolace), 3 – zkušební těleso, 4 – topný obvod, 5 – napěťové odbočky, 6 – měřící termočlánek [32]

Vyhodnocení výsledků se vyjádří výpočtem tepelné vodivosti z rovnice:

$$\lambda = \frac{P}{4 \cdot \pi \cdot L} \cdot \frac{-Ei\left(\frac{-r^2}{4 \cdot \alpha \cdot t}\right)}{\Delta\theta(t)} \quad (8)$$

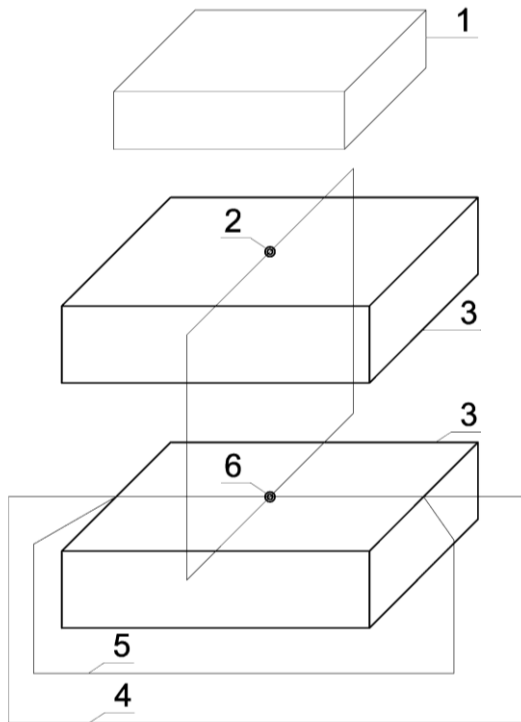
$$P = U \cdot I \quad (9)$$

Kde P znamená výkon topného drátu vypočteného z procházejícího proudu (I) a napětí na topném drátu (U). L znamená délku topného drátu, $\Delta\theta(t)$ znamená rozdíl teplot mezi měřícím a srovnávacím termočlánkem, t je doba od okamžiku zapojení topného proudu, r je vzdálenost mezi topným a měřícím termočlánkem a α je teplotní vodivost.

Přičemž výraz $-Ei\left(\frac{-r^2}{4 \cdot \alpha \cdot t}\right)$ se dá vyjádřit z hodnot rozdílu teplot v dvojnásobném čase ve stejném místě $\frac{\Delta\theta(2t)}{\Delta\theta(t)}$ a následně vyčíslit pomocí tabelovaných hodnot viz norma ČSN EN 993-14 [32].

Křížové uspořádání

Tato metoda se liší od paralelní především samotným uspořádáním, kdy termočlánek je přivařen ke středu topného drátu a přívody vedou kolmo k topnému drátu. Při samotném měření se zaznamenává výstupní signál termočlánu v čase. Měří se také výkon topného drátu. Měření se poté opakuje pro několik hodnot teplot, při kterých se stanovuje tepelná vodivost. Schéma viz obr. 4.



Obrázek 4: Schéma uspořádání pro měření tepelné vodivosti metodou liniového ohřevu pro křížové uspořádání. Popisky: 1 – poklop, 2 – srovnávací termočlánek (může být umístěn na vrstvě izolace), 3 – zkušební těleso, 4 – topný obvod, 5 – napěťové odbočky, 6 – měřící termočlánek [33]

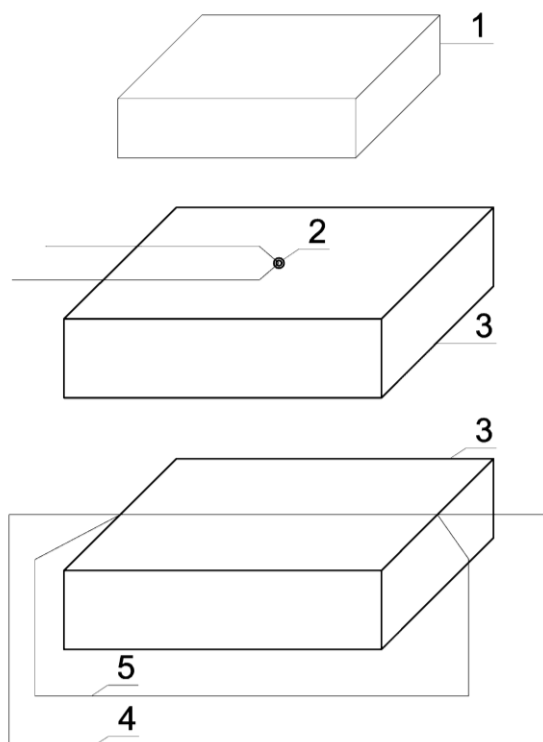
Výpočet tepelné vodivosti se provádí pomocí rovnice:

$$\lambda = \frac{P}{4\pi} \cdot \frac{\ln\left(\frac{t_2}{t_1}\right)}{\Delta\Theta_2 - \Delta\Theta_1} \quad (10)$$

Kde $\Delta\Theta_1$; $\Delta\Theta_2$ znamenají nárůst teploty v časech t_1 a t_2 .

Uspořádání k odporovým teploměrem

V tomto uspořádání je termočlánek přivařený k topnému drátu nahrazen odporovým teploměrem, který spojuje funkci topného drátu a termočlátku. Pro měření se tak používá malý (100 mA) konstantní stejnoměrný proud superponovaný na střídavém topném proudu. Změna úbytku stejnosměrného napětí je mírou změny teploty topného drátu. Samotná příprava a měření je podobná paralelnímu a křížovému uspořádání pouze s tím rozdílem, že se zaznamenává absolutní odpor topného drátu a změny tohoto odporu v čase. Vyhodnocení poté probíhá dle rovnice 10 stejně jako pro křížové uspořádání [30]. Schéma viz obr. 5.



Obrázek 5: Schéma uspořádání pro měření tepelné vodivosti metodou liniového ohřevu pomocí odporového teploměru. Popisky: 1 – poklop, 2 – srovnávací termočlánek (může být umístěn na vrstvě izolace), 3 – zkušební těleso, 4 – odporový teploměr, 5 – napěťové odbočky [33]

2.3.2 Tepelná kapacita

2.3.2.1 Definice

Tepelná kapacita patří mezi základní termodynamické veličiny. Zjednodušeně udává množství tepla, které je potřebné na ohřátí látky o jeden stupeň. To znamená, že čím vyšší je tepelná kapacita, tím více tepla je potřeba k ohřátí této látky. Tepelná kapacita závisí na podmínkách a tak můžeme vyjádřit isobarickou tepelnou kapacitu:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (11)$$

Kde C_p znamená isobarická tepelná kapacita, H entalpii, T teplotu a p znamená, že děj probíhá z konstantního tlaku.

Nebo můžeme vyjádřit izochorickou tepelnou kapacitu:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (12)$$

Kde U znamená vnitřní energii a V znamená, že děj probíhá za konstantního objemu [33].

2.3.3 Žárové vlastnosti

2.3.3.1 Žáruvzdornost

Žáruvzdornost materiálu je schopnost materiálu odolávat vysokým teplotám. Hodnota žáruvzdornosti se určuje pomocí porovnání s referenčními žároměrkami při ohřevu v peci za stanovených podmínek.

Zkouška spočívá v přípravě zkušebních žároměrek, což jsou trojboké komolé jehly s ostrými hranami. Tyto žároměrky mohou být připraveny pomocí vyřezání a vybroušení potřebného tvaru z tvarových materiálů, či vytvarováním ve formě pro netvarové materiály. Takto připravené žároměrky jsou spolu s referenčními žároměrkami připevněny k podložce a za definovaných podmínek se ohřívají. Během ohřevu je sledováno, kdy se vrchol jedné ze zkušebních žároměrek dotkne podložky. Po vyjmutí z pece se zaznamená číslo (odpovídá teplotě) referenční žároměrky, jejichž deformace odpovídá deformaci zkušební žároměrky nebo, je-li to vhodné, se zaznamenají dvě čísla referenčních žároměrek, u kterých byla výsledná deformace pro jednu trochu větší a pro druhou trochu menší než u zkušební [35].

2.3.3.2 Tečení za vysokých teplot

Tečení za vysokých teplot vlivem tlaku je definováno jako deformace materiálu, která je vyvolána tlakovým zatížením při konstantní teplotě a je vyjádřena jako funkce času. Při zkoušce tečení v tlaku pro žáruvzdorné materiály se zkoušený materiál zatíží a zahřívá na požadovanou teplotu, přičemž se zaznamenává procentuální deformace a její změna v čase. Pro žáruvzdorné izolační materiály se vyvolává tlakové napětí 0,05 MPa a změny v deformaci se zaznamenávají minimálně 25 hodin [36].

2.3.3.3 Odolnost proti korozi

Velmi důležitou vlastností žáruvzdorných materiálů je odolnost proti korozi. A to především co se týká působení tavenin (skla, strusky či roztavené kovy) nebo jiných cizích látek (spaliny). Při korozním působení tavenin jsou procesy podobné rozpouštění pevných látek v kapalinách, ale s několika odlišnostmi. Jde především o rozdílné působení taveniny na jednotlivé heterogenní fáze systému, kdy jedna fáze může být převáděna do taveniny mnohem rychleji než druhá a koroze se tak dostává dovnitř materiálu. Aby se minimalizoval účinek chemických reakcí, které vedou ke korozi, volí se žáruvzdorné materiály tak, aby byly z chemické stránky co nejvíce podobné prostředí, ve kterém budou používány. Z nejjednoduššího hlediska se používá zásaditý žáruvzdorný materiál pro zásadité prostředí a kyselý materiál pro kyselé prostředí. Z dalších vlastností ovlivňuje korozi také smáčecí úhel taveniny, kdy při dobrém smáčení má tavenina tendenci vnikat dovnitř materiálu a rozrušovat tyto vnitřní partie, což může vést až k odloupávání pevné fáze [29].

Při vytvoření dobrého kontaktu je samotné rozpouštění ovlivňováno dvěma procesy. Prvním procesem je povrchová reakce a druhým je transport produktů od rozhraní. Závisí pouze na podmínkách, který z těchto procesů bude řídicí. Jestliže tavenina neproudí (např. z důvodu vysoké viskozity) stává se řídicím dějem difúze (interpretace dle 2. Fickův zákona), která se s časem zpomaluje a koroze bude relativně pomalá. Naopak jestli bude tavenina proudit (díky volné či nucené konvekci) a to natolik, aby výrazně snižovala tloušťku difúzní vrstvy, tak řídicím dějem se stává povrchová reakce a koroze je relativně rychlá. Co se týká koroze žáruvzdorných izolačních materiálů, tak

u nich vždy nastává infiltrace taveniny do vnitřních partií dost vzdálených od povrchu kvůli jejich vysoké pórovitosti. Dochází tak k změnám mineralogického složení materiálu a takto změněná povrchová vrstva může vést ke snadnější destrukci materiálu [29].

3 Experimentální část

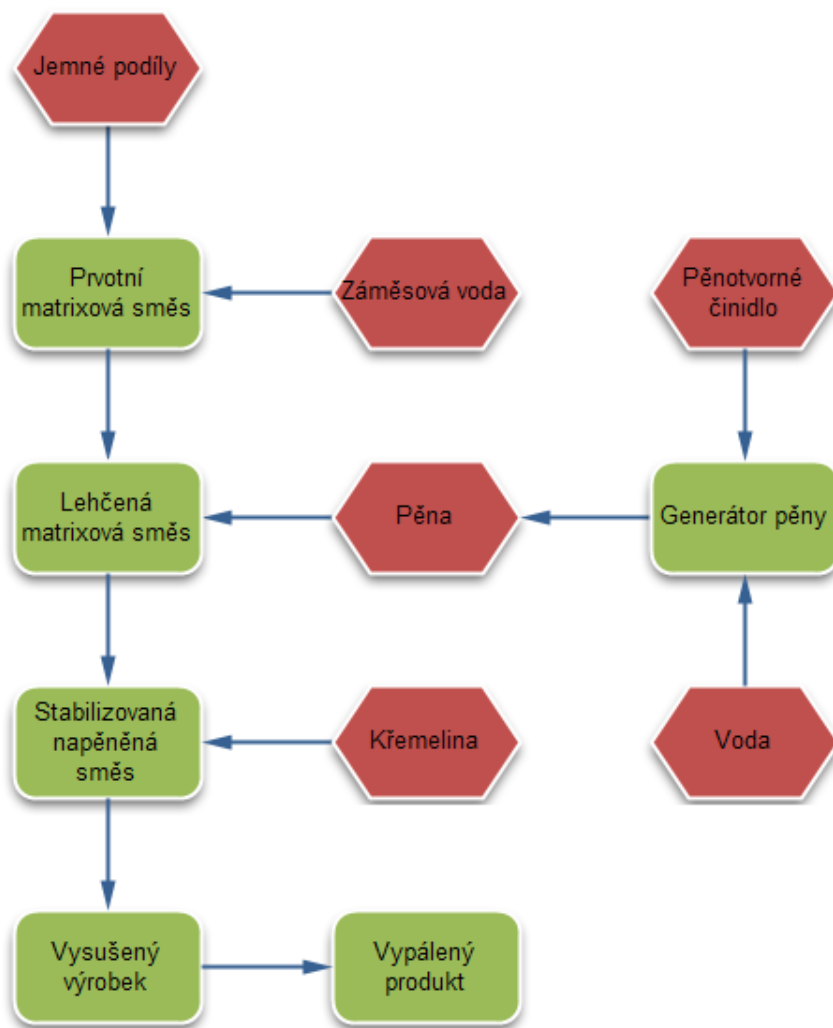
Experimentální část byla zaměřena na přípravu samotného materiálu. Při přípravě se vyskytovaly především problémy spojené se samotným principem napěňování a následné stabilizace vzniklých suspenzí. Dále se práce zabývala charakterizací, kdy byly použity moderní instrumentální metody zkoumající především změny probíhající při samotném výpalu. Poslední částí práce bylo sestavení modelového zařízení pro zkoumání přenosu tepla ve vzorku.

3.1 Postup přípravy

Příprava izolačních hmot spočívala nejdříve ve smíchání jemných podílů. Jemnými podíly se myslí především směs hlinitanového cementu se žáruvzdorným jílem (kaolin), který tvořil hlavní složku připravené směsi. K těmto surovinám byla následně přidána voda, aby vznikla dostatečně tekutá suspenze.

Nejvhodnější by bylo připravit nejdříve suspenzi hlinitanového cementu ve vodě, aby byla zahájena hydratace co nejdříve, protože tenzid obsažený v připravené pěně, která se přidává v následujícím kroku, tuto hydrataci zpomaluje. Takto separátně to bylo však možné provádět pouze v laboratorním měřítku, protože množství cementu oproti jílu bylo voleno velmi malé a dalo by se tak jen obtížně zamíchat v průmyslovém měřítku. Z toho důvodu byla rovnou připravována suspenze ve složení cement a jíl ve vodě.

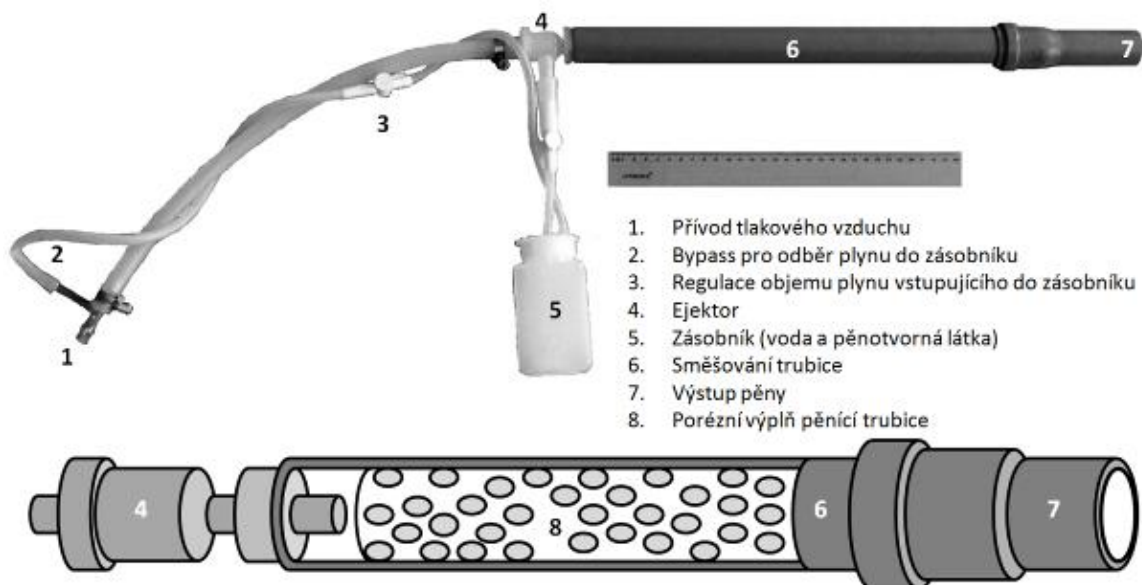
Do vzniklé suspenze byla potom přidávána pěna, která byla důkladně vmíchána. Ke vzniklé směsi se mohou v případě použití přidat také hrubé podíly (jako expandovaný perlit nebo hrubý šamotový zlom). Podstatné je však přidání stabilizátoru, který funguje na základě fyzikálního odsátí přebytečné vody. V našem případě se jednalo o křemelinu, ale mohly by být použity i jiné materiály, které jsou schopny do sebe a na svůj povrch navázat přebytečnou vodu. Takto vzniklá směs byla po zamíchání odlita do dřevěných forem, kde byla ponechána, aby získala dostatečnou manipulační pevnost. Po její dosažení byl výrobek odformován, aby mohl dostatečně vyschnout. Vysušený výrobek byl poté vypálen. Vzniklý materiál dosahoval při správném poměru výchozích komponent takových vlastností, že mohl být ohodnocen jako žáruvzdorný izolační materiál. Celý postup je shrnut jednoduchým schématem, viz obr. 6, kde jsou vyznačeny vstupující suroviny a stádia připravovaného materiálu.



Obrázek 6: Schéma výroby lehčených hmot napěňováním

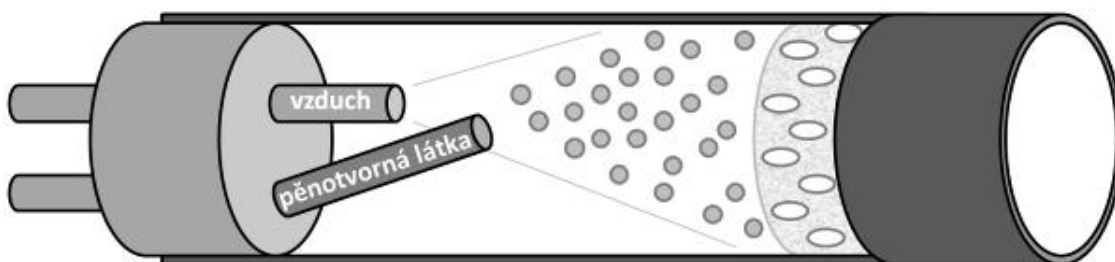
3.1.1 Příprava pěny

Největším problémem při přípravě žáruvzdorných izolačních materiálů byla samotná výroba pěny, která vytváří po vmíchání do keramické suspenze pěnovou strukturu. V rámci projektu: „Vývoj tepelně izolačních litých žáruvzdorných materiálů (žárobetonů) pro výrobu prefabrikovaných dílců“ byl proto vyvinut funkční vzorek „Zařízení na přípravu pěny pro lehčení keramických hmot a žáruvzdornin“. Toto zařízení slouží jako generátor pěny bez použití zubových (nebo jiných) čerpadel narozdíl od komerčně vyráběného generátoru pěny. Vzhled připraveného generátoru pěny viz obr. 7.



Obrázek 7: Zařízení pro výrobu pěny Popisky: 1 – Přívod tlakového vzduchu, 2 – Bypass pro odběr plynu do zásobníku, 3 – Regulace objemu plynu vstupujícího do zásobníku, 4 – Ejektor, 5 – Zásobník (směs vody a pěnотvorné látky), 6 – Směšovací trubice, 7 – Výstup pěny, 8 – Porézní výplň pěnící trubice

Aparatura pracuje na tomto principu: Tlakový vzduch proudící do ejektoru (4) vytváří podtlak v zásobníku, kde je směs pěnотvorné látky a vody (5). Tato směs proudí do směšovací trubice (6), kde se smíchá se vzduchem a přes porézní výplň pěnící trubice (8) se vytváří pěna, která je pak použita při přípravě materiálů. Toto zařízení se dá modifikovat zavedením bypassu (2) s regulačním ventilem (3) odvádějící část tlakového vzduchu do zásobníku pěnотvorné látky. Touto úpravou se může lépe regulovat poměr vzduchu k pěnотvorné směsi. Popřípadě se tímto způsobem může modifikovat zařízení tak, že nebude vůbec obsahovat ejektor. Pěnотvorná směs bude dopravována pouze tlakem vzduchu nad hladinou v zásobníku a míšení se vzduchem bude probíhat až v směšovací trubici viz obr. 8.



Obrázek 8: Schéma směšovací trubice bez použití ejektoru

Tato varianta má výhodu ve zcela plynulé regulaci poměru vzduchu a pěnотvorné směsi a to při možnosti přípravy pěn s nízkým obsahem vody, které jsou pro využití při přípravě izolačních materiálů napěňováním nejvhodnější. Připravená aparatura viz obr. 9.



Obrázek 9: Připravená aparatura pro napěňování bez použití ejektoru

3.1.2 Složení použitého materiálu

Nejdříve byli připravovány různé směsi materiálu založeného na kaolinu jako na hlavní složce. Složení obecné směsi, ze které se při míchání vycházelo je naznačeno v tabulce 4.

Tabulka 4: Tabulka obecného složení připravovaných materiálů

| Materiál | Kaolin | Hlinitanový cement | Ostatní |
|---------------|--------|--------------------|---------|
| Obsah hmot. % | 90 | 5 | 5 |

Ostatní složky, které byly použity při přípravě se přidávali na konci míchání a sloužily především k tomu, aby natáhli vodu na svůj povrch. Jednalo se o křemelinu, šamotový zlom, perlit či siliku. Při přípravě se zkusili také různé poměry záměsové vody a přidávané pěny. Vznikla tak série směsí, které byly vypáleny. Bohužel připravené materiály při výpalu popraskaly a tak bylo využito pro sestavení modelového zařízení jiného materiálu, který již nebyl založen na kaolinu, ale především na šamotovém zlomu. Jednalo se o materiál, jehož základ byl připraven ze surovin uvedených v tabulce 5.

Tabulka 5: Složení použitého materiálu

| Surovina | Obsah hmot. % |
|---|---------------|
| Šamotový zlom 0-1 mm | 42 |
| Cenosféry Omega WM | 30 |
| Mikrosilika ELKEM MS 983 B | 10 |
| Reaktivní Al ₂ O ₃ NO 325 | 10 |
| Hlinitanový cement CA 270 | 5 |
| Přísada SIOXX | 2 |
| Přísada SIOXX-QUICK | 1 |

K výše uvedené suché směsi bylo přidáno 11,5 l záměsové vody, 50 l pěny (připravené z napěňovacího činidla FOAM GA 285 od firmy BASF při dávkování 1:25 s vodou) a nakonec ještě 4 kg křemeliny. Tato směs byla vysušena při teplotě 400 °C a následně vypálena v tunelové peci při zadané teplotě 1 260 °C.

V části diplomové práce popisující charakterizaci materiálu je vždy uvedeno o jaký se jedná o připravovaný materiál založený na kaolinu nebo požitý materiál založený na šamotovém zlomu.

3.2 Metody použité pro charakterizaci vlastností materiálu

Pro charakterizaci připraveného materiálu bylo použito několik metod s využitím přístrojového vybavení fakulty chemické. Jednotlivé metody jsou krátce představeny v této kapitole.

3.2.1 SEM

Pro pozorování struktury byl použit skenovací elektronový mikroskop Jeol JSM-7600F viz obr. 10. Tento přístroj s maximálním rozlišením 0,8 nm a zvětšením 1 000 000x je vybaven detektorem sekundárních i zpětně odražených iontů pro pozorování topografie i chemických kontrastů. Přístroj je schopen také rychlé a přesné prvkové analýzy a to díky energo- a vlnově-disperzním analyzátorům rentgenového záření. Díky tomuto přístroji tak lze pozorovat všechny pevné materiály a to na nanoskopické úrovni.



Obrázek 10: Skenovací elektronový mikroskop JEOL JSM-7600F

3.2.2 TG-DTA-EGA

Přístroj TG-DTA-EGA alias simultánní termogravimetrická, diferenční termická a efluační plynová analýza je složen z TG-DTA části od firmy TA INSTRUMENTS Q600 a infračerveného analyzátoru THERMO NICOLET IS10. Zařízení bylo použito

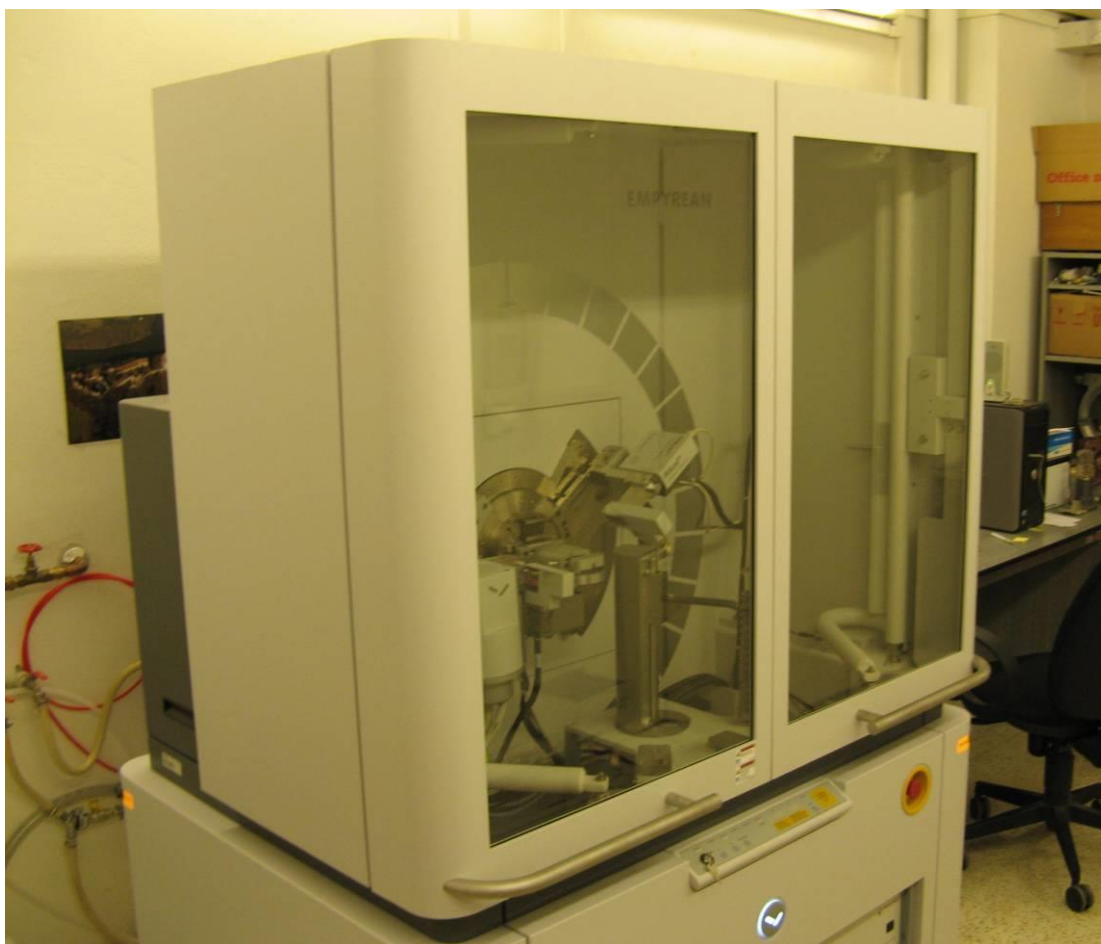
pro stanovení chemických, fázových a hmotnostních změn během výpalu připraveného materiálu. Při ohřevu byly také identifikovány unikající plyny pomocí připojeného FT-IR spektrometru. Přístroj je schopen měřit až do teploty 1 500 °C a to s rychlostí ohřevu 0,1 až 100 °C/min a to i za použití různých atmosfér. Použitý přístroj viz obr. 11.



Obrázek 11: Simultánní termogravimetrický, diferenčně termický analyzátor s efluenční plynovou analýzou Q600 od firmy TA INSTRUMENTS s infračerveným analyzátozem THERMO NICOLET IS10

3.2.3 XRD

Rentgenová difrakční analýza (XRD) je metoda pro určování struktury pevných látek. Princip spočívá v interakci rentgenového záření s elektrony a následného vzniku difrakčních maxim, jejichž poloha, intenzita a tvar závisí na druhu atomů v krystalické fázi a jejich uspořádání. Pro identifikaci krystalických látek v připraveném vzorku byl použit přístroj Empyrean od firmy Panalytical, který je vybaven rentgenovým difrakčním analyzátozem s rychlým 2D detektorem a především vysokoteplotní komorou. U použitého materiálu tak byly identifikovány krystalické fáze a jejich změny jako vznik a zánik nových fází, které byly pozorovány až do teploty 1 600 °C . Použitý přístroj viz obr. 12.



Obrázek 12: Rentgenový difraktometr EMPYREAN od firmy PANALYTICAL

3.2.4 ŽMK

Žárová mikroskopie (ŽMK) je metoda pomocí které se dají určit teploty slnutí (smrštění zkušebního materiálu), měknutí (zaoblení hran zkušebního tělesa), bodu polokoule (teplota, kdy vzorek zaujme tvaru polokoule) a bod tečení (poklesnuté výšky tělesa na jednu třetinu). Prakticky to znamená, že se dají určit teploty kdy dochází ke smrštění, začíná a končí slinování a kdy dochází k deformaci. Pro měření byl použit žárový mikroskop EM201 od firmy Leitz a to při rychlosti ohřívání 5 °C za min až na teploty 1 700 °C. Použitý přístroj viz obr. 13.



Obrázek 13: Žárový mikroskop EM201 od firmy LEITZ

3.2.5 Měření tepelné vodivosti

Pro měření tepelné vodivosti byl použit přístroj C-THERM TCi. Tento přístroj je schopný rychlého a přesného změření tepelné vodivosti od 0 do 100 W/mK a to v rozmezí teplot -50 až 200 °C. Jedná se přitom o rychlou nedestruktivní metodu měření. Použitý přístroj viz obr. 14.



Obrázek 14: Přístroj pro měření tepelné vodivosti C-THERM TCi

3.2.6 Stanovení objemové, zdánlivé a měrné hmotnosti a porosity [37]

3.2.6.1 Stanovení objemové hmotnosti

U použitého materiálu je možnost vypočtení objemové hmotnosti pomocí zvážení a změření rozměrů pravidelných kvádrů. Objemová hmotnost se dá vypočítat podle následujícího vzorce:

$$OH = \frac{m}{V} = \frac{m}{a \cdot b \cdot c} [g.cm^{-3}] \quad (13)$$

Kde OH znamená objemovou hmotnost, m hmotnost kvádru, V objem kvádru a symboly a, b a c znamenají rozměry kvádru

3.2.6.2 Stanovení zdánlivé porosity

Pro výpočet porosity je nutné připravené kvádry materiálu ponořit pod vodu a ponechat je 24 hodin ponořené pod vakuem, aby se zaplnily všechny otevřené póry vodou. Po osušení vlhkou utěrkou se kvádry zváží a vypočítá zdánlivá porosita dle vzorce:

$$P = 100 \cdot ((M - m) / \rho) / V [\%] \quad (14)$$

Kde P znamená porositu, M hmotnost nasáknutého kvádru a ρ znamená hustotu vody.

3.2.6.3 Stanovení zdánlivé hustoty

Zdánlivá hustota udává hustotu materiálu se započtením uzavřených pórů materiálu. Hodnota se vypočítá z hmotnosti suchého vzorku, hmotnosti vodou nasyceného vzorku váženého ve vodě a hustoty vody dle vzorce:

$$ZH = \frac{m \cdot \rho}{m - m_{\text{vod}}} [g.cm^{-3}] \quad (15)$$

Kde ZH znamená zdánlivou hustotu a m_{vod} je hmotnost vzorku váženého ve vodě.

3.2.6.4 Stanovení měrné hmotnosti

Měrná hmotnost udává hustotu samotného materiálu bez otevřených i uzavřených pórů. Stanovuje se z materiálu, který je pomlet na velikost menší než je velikost uzavřených pórů. Hodnota se stanovuje pyknometricky dle vzorce:

$$MH = \frac{m \cdot \rho}{m_{p+H_2O} - m_{p+vz+H_2O} + m} [g.cm^{-3}] \quad (16)$$

Kde MH znamená měrnou hmotnost, m_{p+H_2O} znamená hmotnost pyknometru naplněného vodou a m_{p+vz+H_2O} znamená hmotnost pyknometru se vzorkem doplněného vodou.

3.2.6.5 Stanovení skutečné pórovitosti

Skutečná pórovitost udává procentuální zastoupení pórů v materiálu a to jak otevřených pórů tak i uzavřených. Hodnota se vypočte ze vztahu:

$$PS = 100 \cdot \left(1 - \frac{OH}{MH} \right) [\%] \quad (17)$$

Kde PS znamená skutečnou porositu

3.2.6.6 Stanovení uzavřené pórovitosti

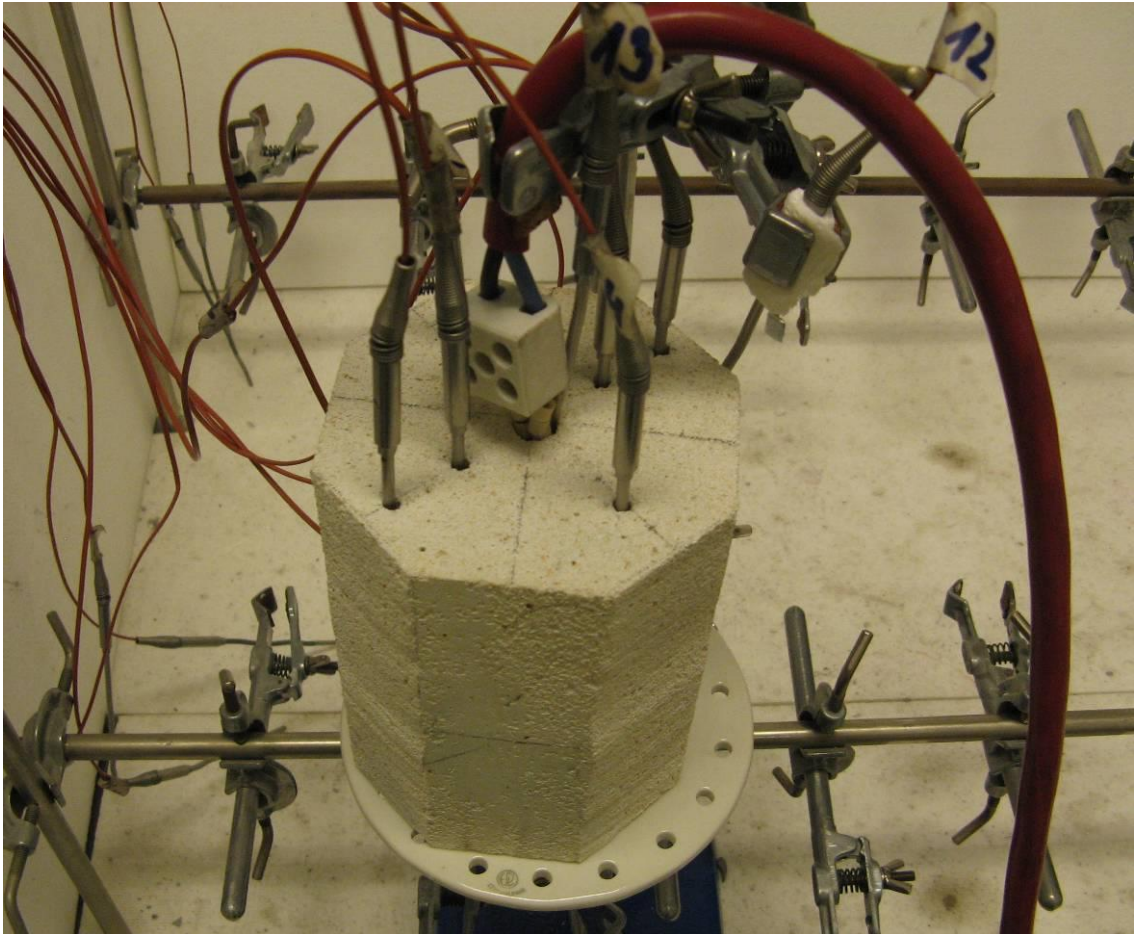
Uzavřená pórovitost udává procentuální zastoupení uzavřených pórů v materiálu.

$$PU = PS - P \quad (18)$$

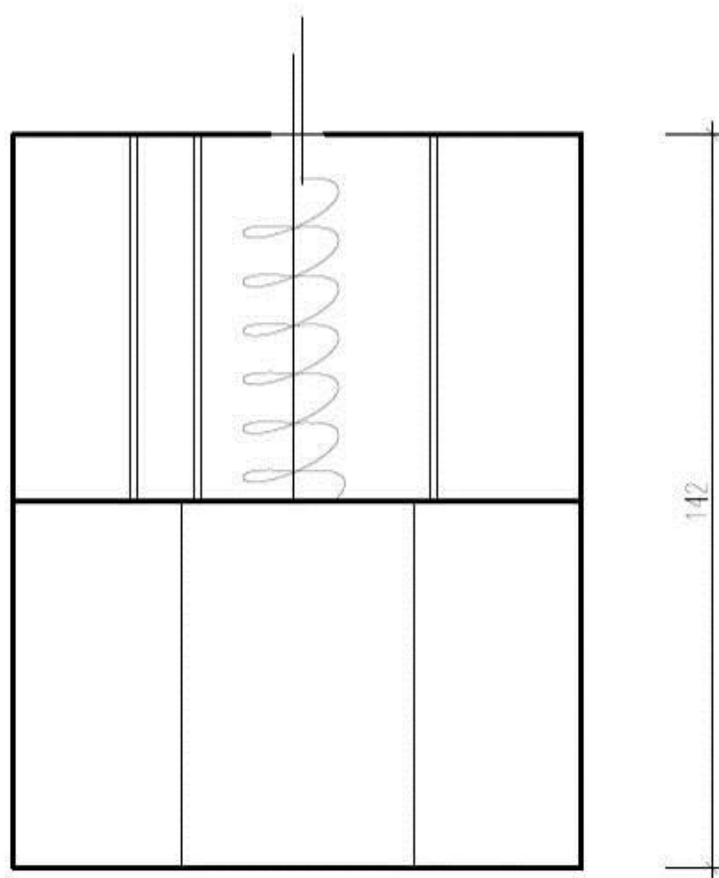
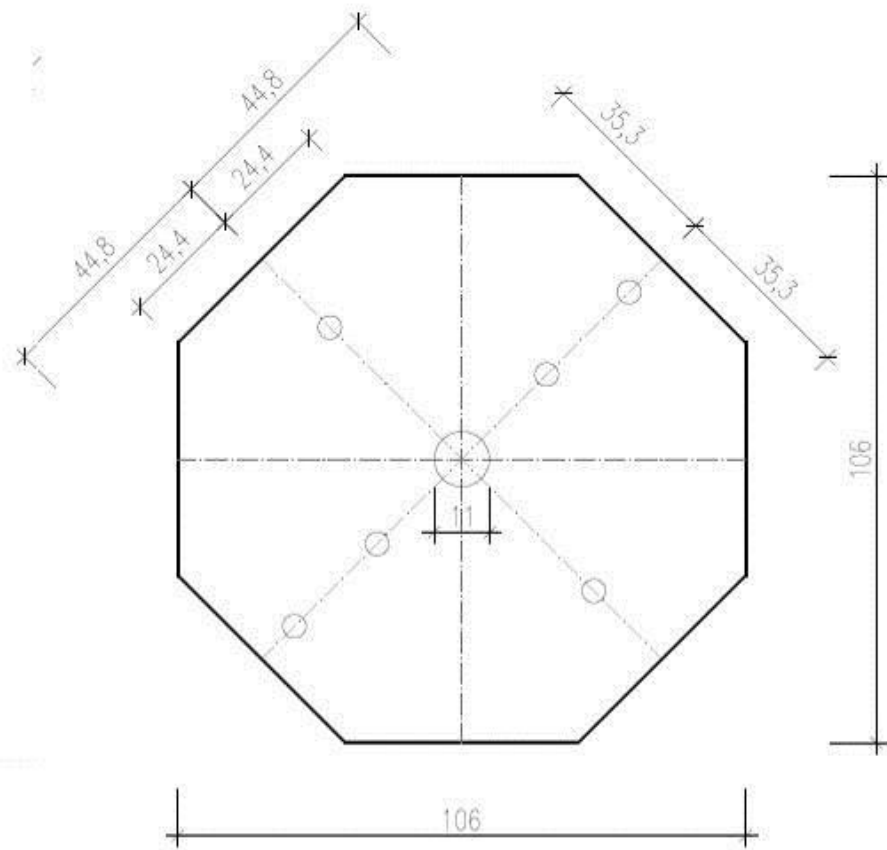
Kde PU znamená uzavřenou pórovitost

3.3 Konstrukce modelového zařízení

Bylo sestaveno modelové zařízení sloužící k pozorování prostupu tepla při ohřevu. Skládalo se z několika částí. Samotné tělo bylo vytvořeno z připraveného materiálu, který byl tvarově upraven na osmiúhelník, aby připomínal tvar válce a zároveň aby bylo jednoduché takový tvar připravit. Do tohoto materiálu byly poté vyvrtány díry pro vložení topné spirály a šesti termočlánků. Přičemž topná spirála byla umístěna doprostřed a termočlánky byly umístěny párově do třech vzdáleností od středu. Připravené zařízení je zobrazeno na obr. 15. Na obr. 16 je zobrazeno schéma, kde jsou také zaznamenány rozměry samotného zařízení i umístění jednotlivých termočlánků.



Obrázek 15: Sestavené modelové zařízení se zakomponovanými termočlánky a topnou spirálou



Obrázek 16: Schéma modelového zařízení

Topná spirála zajišťující ohřev zařízení byla napájena pomocí zdroje CLASIC Clare 4.0, který umožňuje nastavit rychlost ohřevu a možnost výdrže na určité teplotě v závislosti na řídicím termočlánku, což bylo využito při měření. Použitý přístroj je zobrazen na obr. 17.



Obrázek 17: Přední panel použitého zdroje

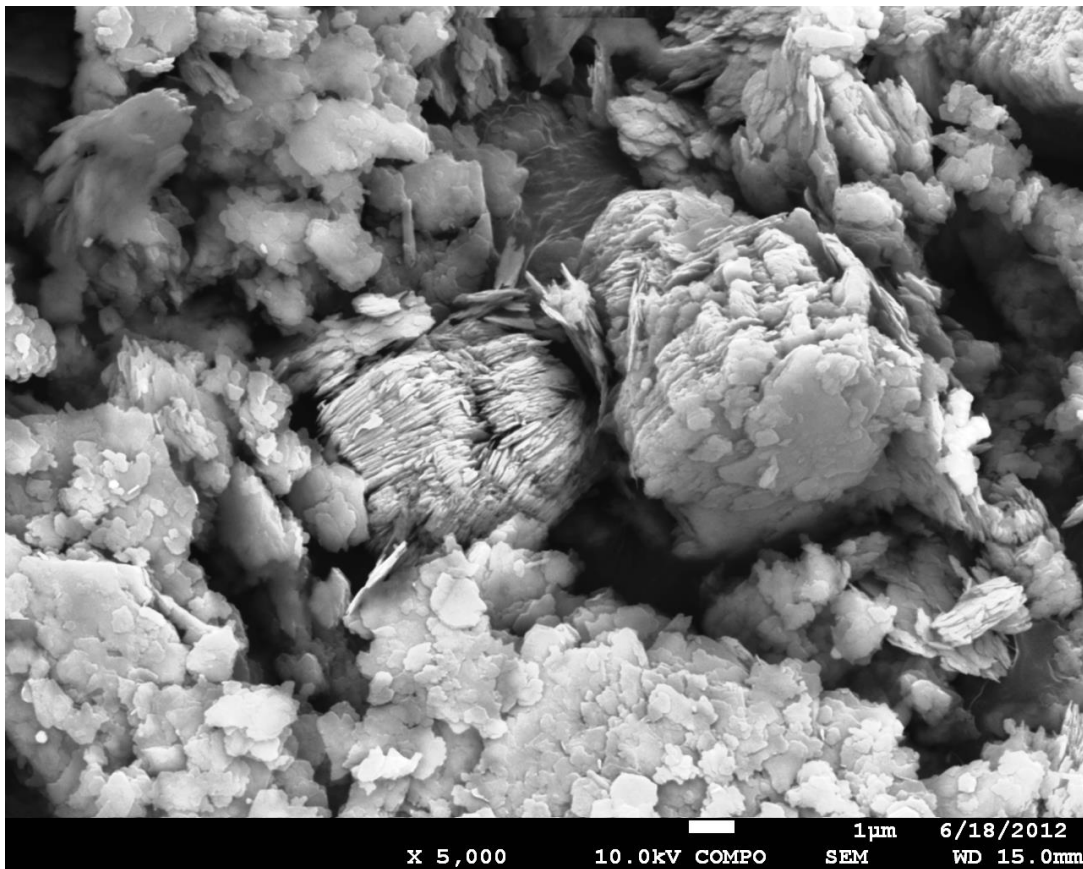
4 Výsledky a diskuze

4.1 Vlastnosti použitého materiálu

4.1.1 Struktura připraveného materiálu

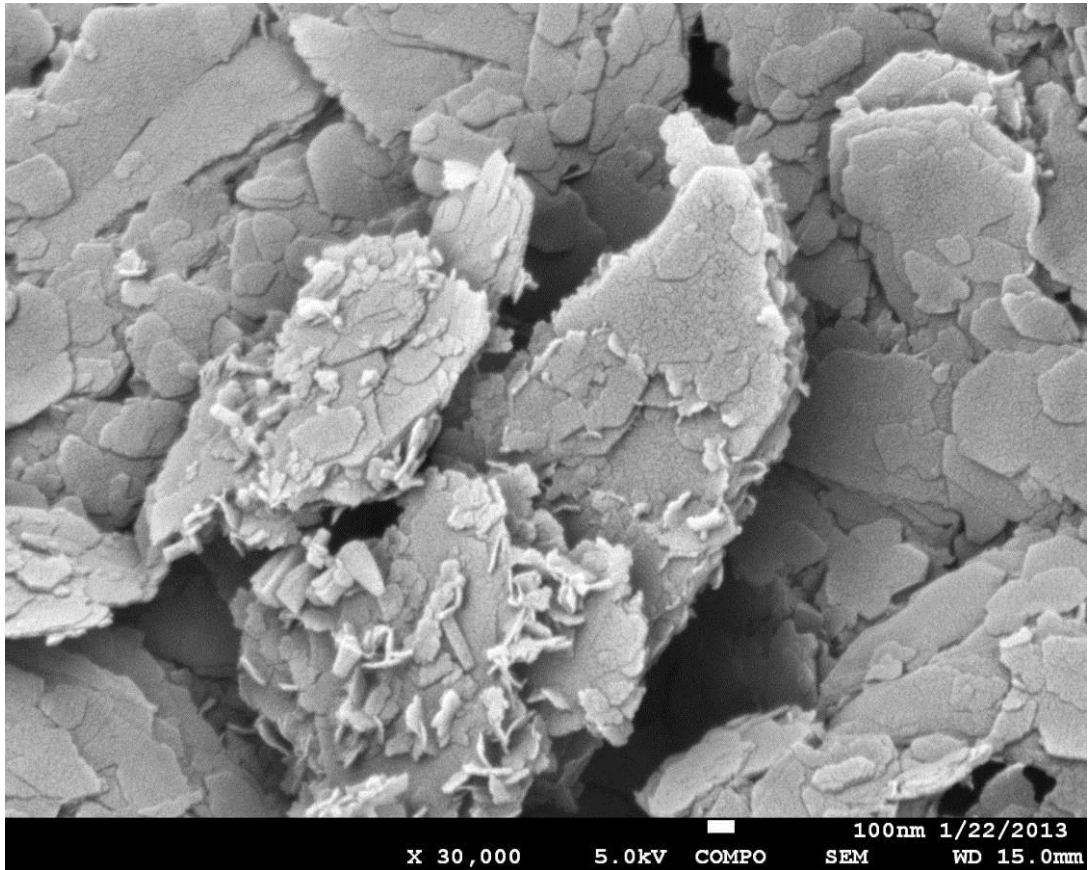
4.1.1.1 Materiál založený na kaolinu

U připraveného materiálu složeného převážně z kaolinu, je důležitou změnou materiálu delaminace vrstevnaté struktury kaolinitu obsaženého v kaolinu. Struktura kaolinu je zobrazena na obr. 18. Na tomto obrázku jsou dobře vidět shluky vrstev kaolinitu. Kromě těchto shluků jsou také vidět malé částičky rozlámaných vrstev, což ale bylo způsobeno rozlámáním vrstev při lepení vzorku na uhlíkovou pásku pro pozorování pomocí SEM.



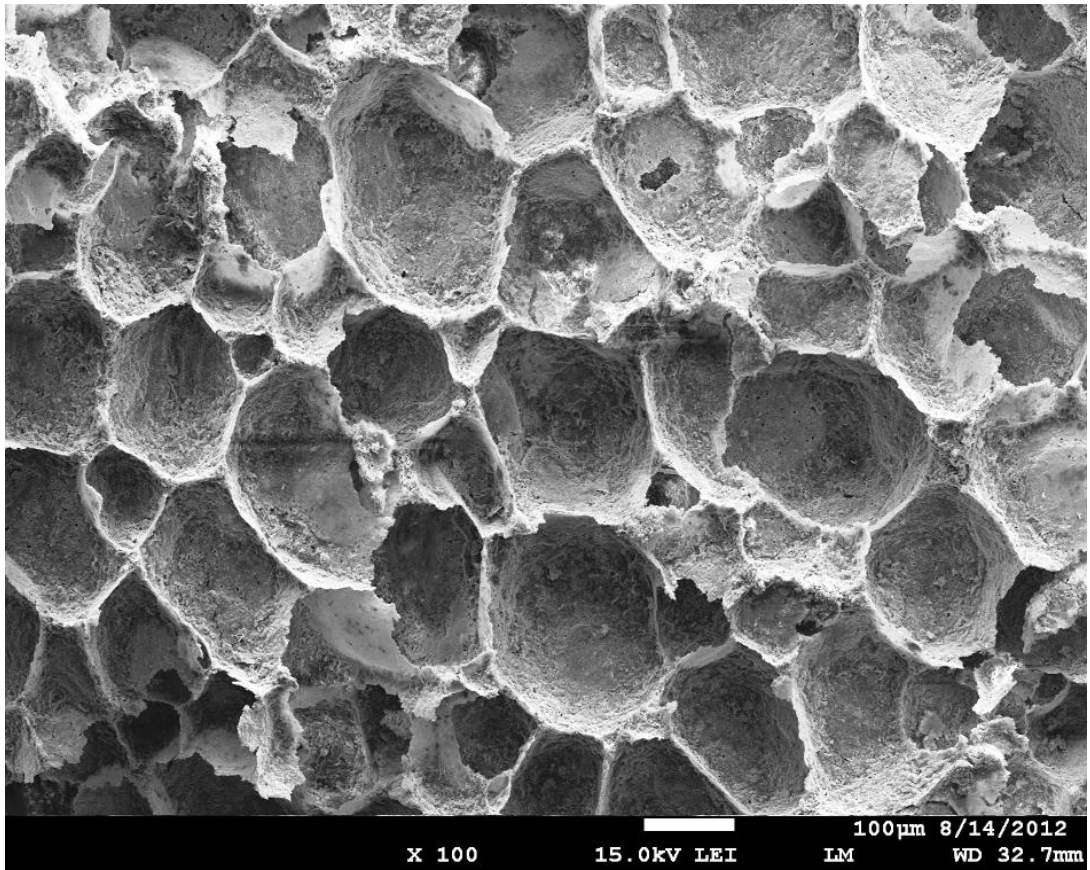
Obrázek 18: Struktura kaolinu

Při míchání dochází k rozrušování jednotlivých shluků. Tento jev způsobuje dobrá smáčitelnost povrchu kaolinitu vodou, která vniká i mezi jednotlivé vrstvy a rozděljuje je, aby se minimalizovalo povrchové napětí. Tyto vrstvy se poté shromažďují u povrchu kapalně fáze. Tímto způsobem se tak zafixuje strukturu pěny, přičemž přitažlivé van der Waalsovy interakce mezi jednotlivými částicemi kaolinitu dávají takové struktury určitou mechanickou pevnost dostatečnou k tomu, aby se struktura nezhroutila. Důkazem tohoto chování je vznik lamel tvořených samostatnými nebo několika málo vrstvami kaolinitu shromážděných vedle sebe, viz obr. 19.

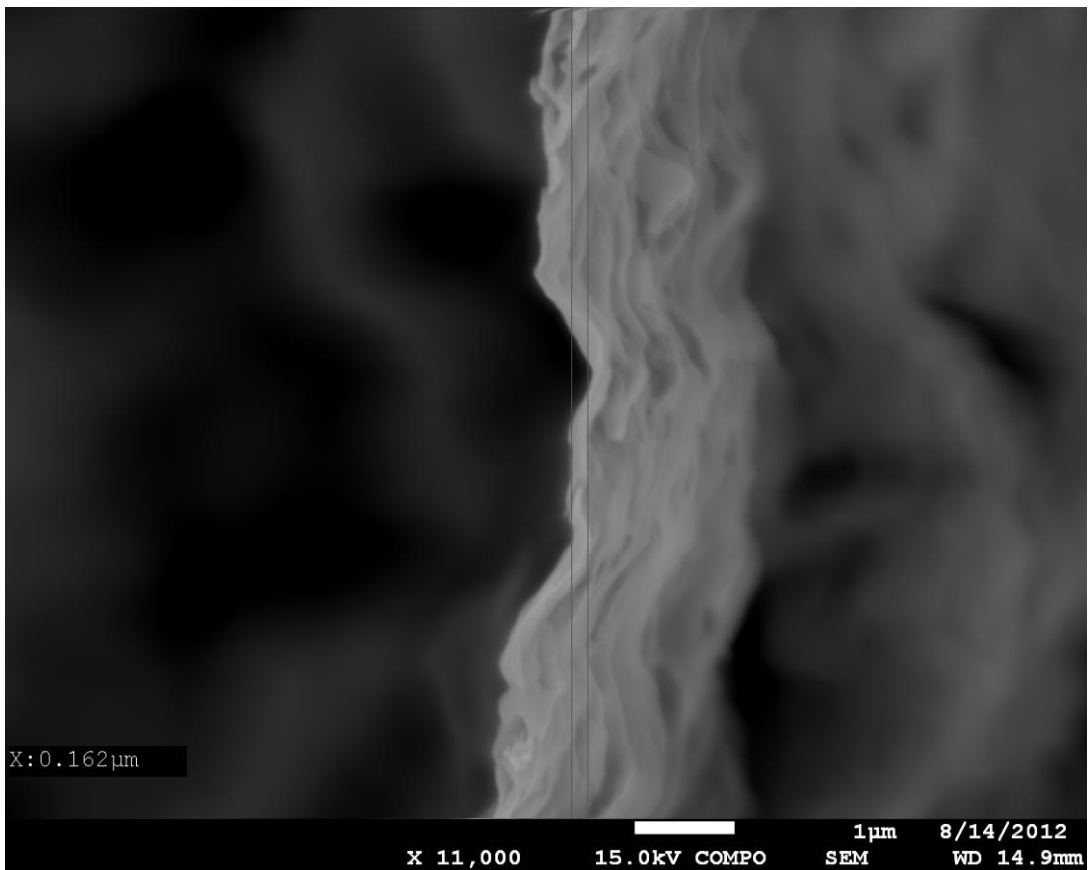


Obrázek 19: Delaminovaný kaolinit před výpalem

Při výpalu materiálu se strukturou pěny na jejichž stěnách jsou nahromaděny vrstvy delaminovaného kaolinu dochází ke slinování jednotlivých částic. Vytváří se tak pevný materiál, jenž vzhledem připomíná výchozí pěnu, která byla použita k jeho přípravě. Takto vzniklá pórovitá struktura o velikosti pórů v řádech stovek μm je zobrazena na obr. 20. U takto připraveného materiálu byla také změřena tloušťka stěn, která je zaznamenána na obr. 21. Je z toho vidět markantní rozdíl, kdy ze suroviny obsahující shluky o velikosti jednotek μm vznikla struktura obsahující stěny o tloušťkách pouze desetín μm .



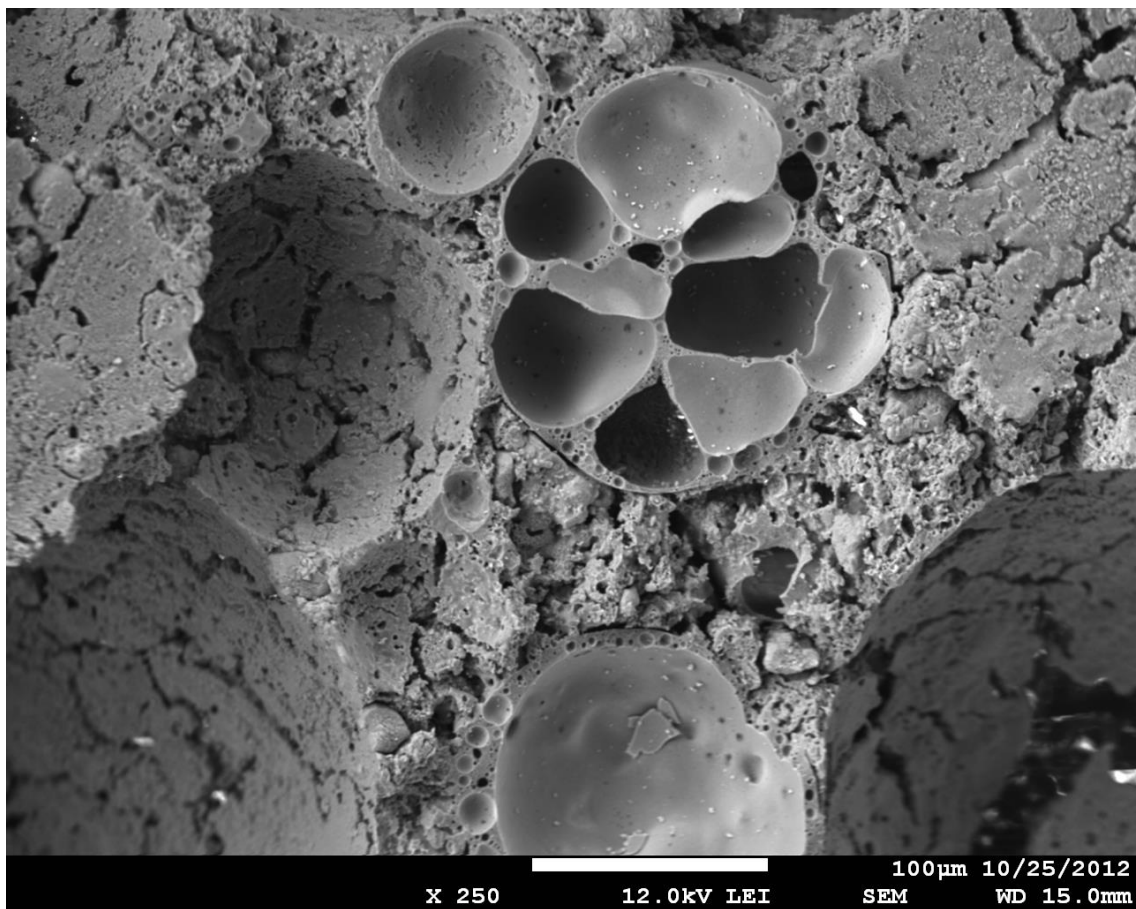
Obrázek 20: Struktura připraveného materiálu po výpalu



Obrázek 21: Tloušťka stěny připraveného materiálu

4.1.1.2 Materiál založený na šamotovém zlomu

Při použití surovinové směsi neobsahující kaolin se výsledná struktura již značně liší. Na první pohled je zřejmé, že stěny materiálu nejsou natolik tenké jako v předchozím případě. Navíc je v samotném materiálu vidět velké množství malých trhlin a dutinek, což napovídá přítomnosti velké pórovitosti materiálu. Na snímku z elektronového mikroskopu jsou znatelné vypouklé části, kde při přípravě byly jednotlivé vzduchové bublinky. Na snímku jsou také patrné kulovité částice, které mají hladký povrch. Ze složení použité směsi lze usuzovat, že se jedná o cenosféry a budou tak tvořit velkou část uzavřené pórovitosti materiálu. Struktura materiálu použitého pro přípravu modelového zařízení viz obr. 22.



Obrázek 22: Struktura materiálu založeného na šamotovém zlomu

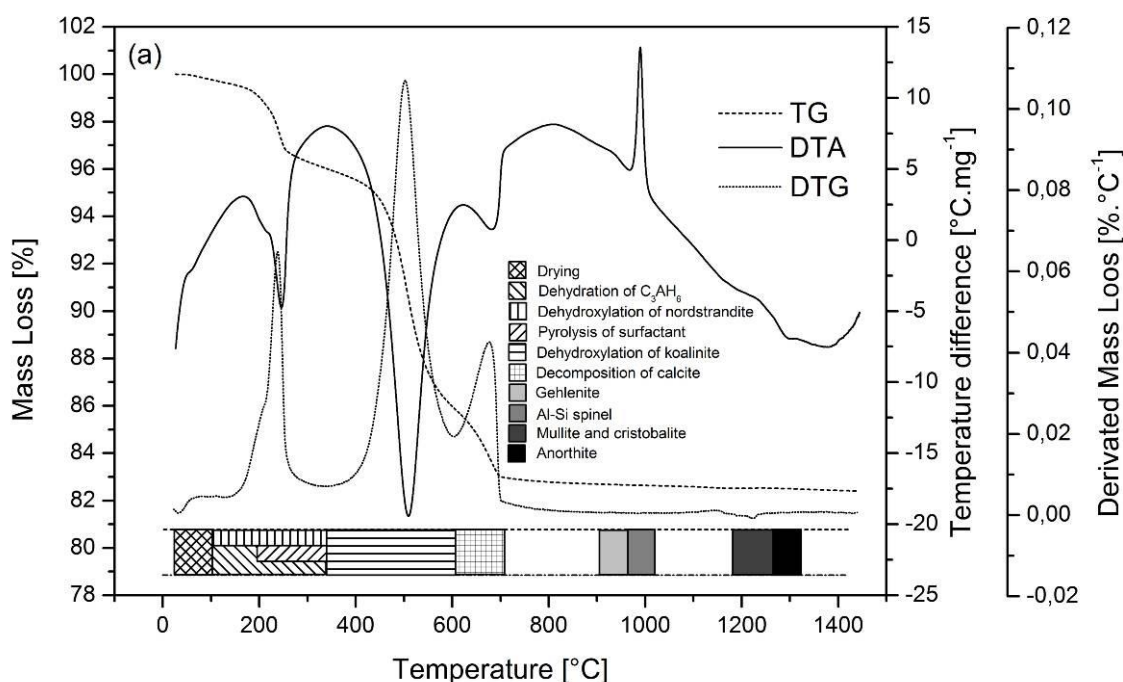
4.1.2 Termická analýza

Během výpalu výrobku, který byl po smíchání všech materiálů připraven, dochází k několika změnám, které jsou popsány v této kapitole. Nejdříve se jedná o snížení hmotnosti vlivem úniku různých plynných komponent při sušení a vzniklých tepelným rozkladem. Dále se jedná o zánik a vznik různých sloučenin a v neposlední řadě také modifikační změny, kterým tyto sloučeniny podléhají. Simultánní termická analýzy byla provedena pro materiál založený na kaolinu a zde jsou popsány postupně samotné analýzy.

4.1.2.1 Hmotnostní úbytky během zahřívání

Během výpalu dochází k několika procesům, které mají za vliv změnu hmotnosti. Tyto změny jsou zaznamenány jako hmotnostní schodky na termogravimetrické křivce a jako píky na jejím diferenciálním tvaru (křivky TG a DTG). Viz obr. 23. Ke změnám hmotnosti byly přiřazeny odpovídající procesy. Nejdříve dochází k vypařování adsorbované a kapilárně vázané vody, která je ve výrobku přítomna, protože výrobek vysychal při okolní teplotě. Nad 100 °C se začínají projevovat dva rozkladné procesy, které uvolňují při svém rozkladu další vodu. Jedná se o rozklad hydrátů hlinitanového cementu, které ve výrobku vznikly během hydratace a následného tuhnutí hlinitanového cementu. Tato dehydratace probíhá ve více krocích při teplotách 200 a 300 °C [38].

Druhý souběžný rozklad je dehydroxylace nordstranditu. K těmto procesům se přibližně kolem teploty 200 °C připojuje souběžně další a to pyrolýza organických sloučenin a to především povrchově aktivních látek, které byly použity jako pěnidlo při přípravě. Přibližně od 350 do 600 °C probíhá děj, při kterém dochází k největší změně hmotnosti. Jedná se o dehydroxylaci kaolinitu. Poté následuje už jen poslední proces, při kterém dochází k váhové změně, a to rozklad uhličitanu vápenatého, který probíhá přibližně mezi 600 a 700 °C. Nad touto teplotou již nedochází k významným změnám hmotnosti. Celková ztráta hmotnosti se pohybuje kolem 18 %, z čehož více než polovina odpovídá dehydroxylaci kaolinu přesněji jeho hlavní složky minerálu kaolinitu.

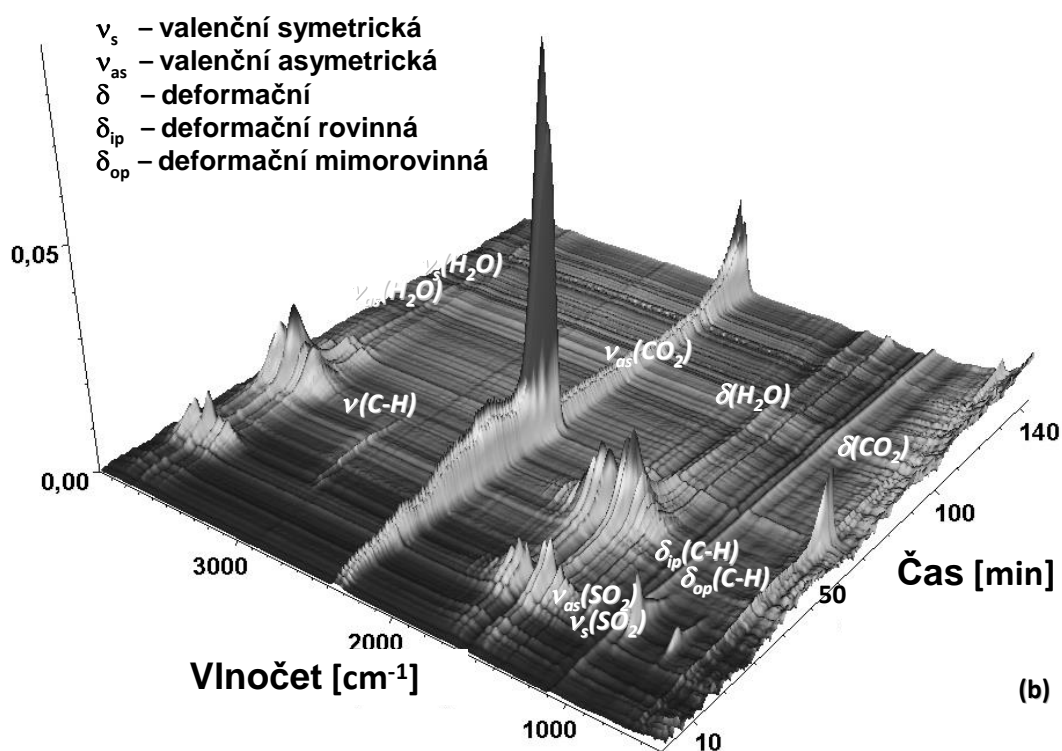


Obrázek 23: TG, DTA a DTG křivky připraveného materiálu

4.1.2.2 Vývoj plynných produktů

Změny hmotnosti byly způsobeny tím, že část látek vzniklých tepelným rozkladem surovin a stabilizátoru pěny při výpalu odešlo z produktu pryč jako různé plyny. Při provedení termické analýzy simultánně s efluenční plynovou analýzou byly odcházející plyny proměřeny pomocí FT-IR spektrometru a bylo určeno složení plynné fáze v průběhu tepelného zpracování. Naměřená data viz Obrázek 24: IR spektra získávaná v závislosti na délce ohřevu. Z grafu je vidět, jak se měnil vývin jednotlivých

plynů v závislosti na stoupající teplotě, přičemž měření probíhalo rychlostí 10 °C za minutu. K jednotlivým píkům byly následně přiřazeny jednotlivé plyny i druh vibrace. Prvním z významnějších procesů bylo uvolňování vody a oxidu siřičitého a to kolem 200 °C, což napovídá dehydroxylací nostranditu, dehydrataci C_3AH_6 a rozkladu pěnотvorného činidla, které obsahuje ve své struktuře sulfátovou skupinu. Při rozkladu by se ale také měli uvolňovat plyny odpovídající uhlíkatému konci, které se ale dle analýzy rozkládají později. To bylo usouzeno z píkům, které se dají přiřadit vibracím uhlovodíků a oxidu uhličitého. Dále byly pozorovány už jen dva významnější píky. První, který odpovídá vibracím vody, se dá přiřadit k dehydroxylaci kaolinu a projevil se po 40 minutách ohřevu (odpovídá teplotě přes 400 °C). A druhý, který se projevil velmi výrazným píkem odpovídající vibracím oxidu uhličitého po 60 minutách ohřevu (odpovídá teplotě přes 600 °C), se dá přiřadit k rozkladu uhličitanu vápenatého [37].



Obrázek 24: IR spektra získaná v závislosti na délce ohřevu

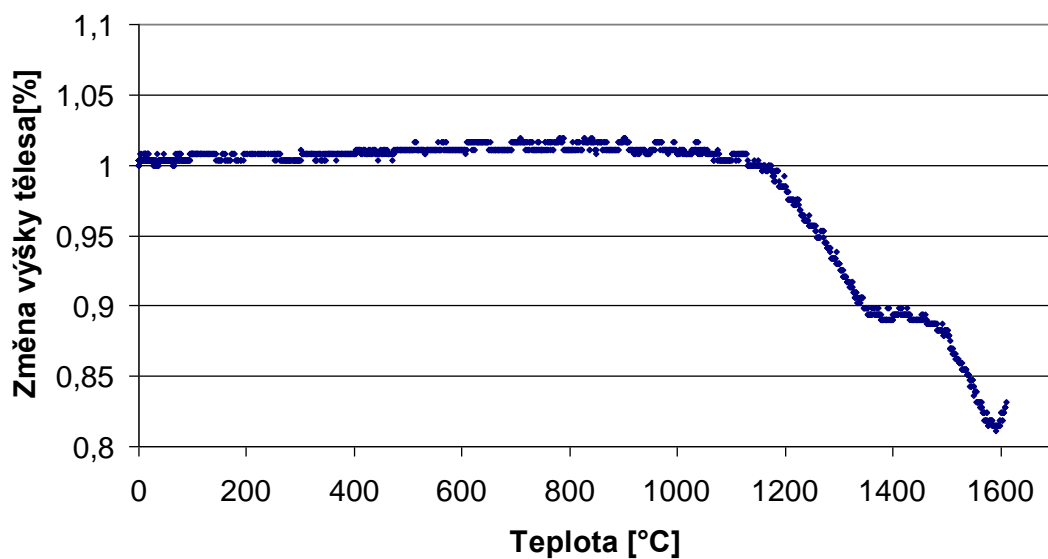
4.1.2.3 Exo a endo procesy

Probíhají také různé fázové přeměny, které se projeví (i spolu s procesy spojenými se změnami hmotnosti) při diferenciální termické analýze. Získaná DTA křivka viz obr. 23. Křivka je na začátku ohřevu v endotermní části, což odpovídá vysušování produktu. Následuje další endotermní pík s minimem kolem teploty 250 °C. Z tvaru tohoto píku je vidět, že nenáleží jednomu procesu, ale několika, které splývají. Jedná se o procesy dehydroxylace nostranditu, dehydratace C_3AH_6 a pyrolyzní rozklad pěnотvorného činidla. Při teplotě kolem 500 °C byl naměřen další velký endotermní pík,

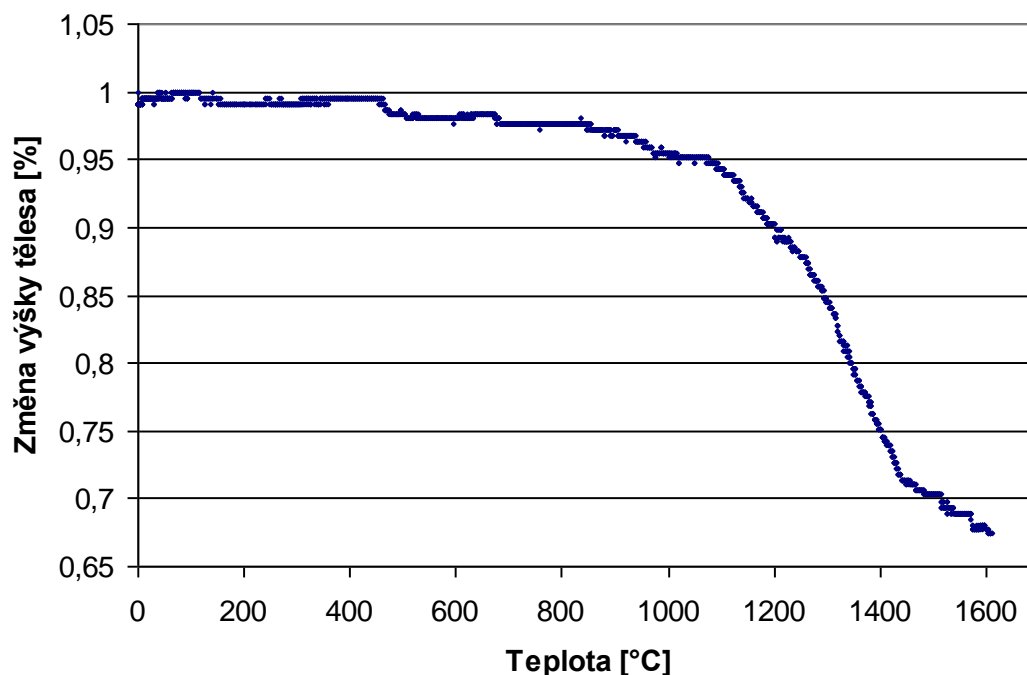
kteřý svou teplotou odpovídá dehydroxylaci kaolinu. Pík odpovídající této změně se ke konci přechází do dalšího endotermního píku odpovídajícího rozkladu uhličitanu vápenatého na oxid vápenatý. Tento rozklad probíhá kolem 700 °C. Kromě těchto endotermních procesů byl kolem teploty 1 000 °C pozorován i jeden exotermní proces zaznamenaný jedním úzkým píkem. Jedná se totiž o vznik hlinito-křemičitého spinelu.

4.1.2.4 Žárová mikroskopie

Žárová mikroskopie byla stanovována pro oba typy materiálů. Žárově mikroskopická křivka pro materiál založený na šamotovém zlomu použitým pro modelové zařízení je zobrazen na obr. 25. na obr. 26 je zobrazena křivka pro materiál založený na kaolinu.



Obrázek 25: Žárově mikroskopická křivka použitého materiálu založeného na šamotovém zlomu



Obrázek 26: Žárově mikroskopická křivka připraveného materiálu založeného na kaolinu

Vyhodnocením těchto křivek byly určeny teploty, při kterých probíhá slinování materiálů. Zjištěné hodnoty jsou shrnuty v tabulce 6. Při měření nebylo dosaženo teplot měknutí, polokoule a tečení, které probíhají až při vyšších teplotách než 1 600 °C. Z křivky pro materiál založený na kaolinu je také vidět k jak velkým rozměrovým změnám dochází. Jedná se o to změna výšky zkušebního tělesa se změnila o více než 30 %, což způsobuje v materiálu napětí, které se potom projevuje jako praskání připravených materiálu při výpalu.

Tabulka 6: Tabulka odečtených teplot slinování materiálu

| Základ materiálu | Proces | Teplota [°C] |
|------------------|----------------------------------|-----------------------------|
| Šamotový zlom | Slinování pevné fáze | 1 200 až 1 350 |
| | Slinování za účasti kapalně fáze | 1 475 až 1 600 |
| Kaolin | Slinování pevné fáze | 1 100 až 1 600 ³ |

4.1.3 Krystalografické složení

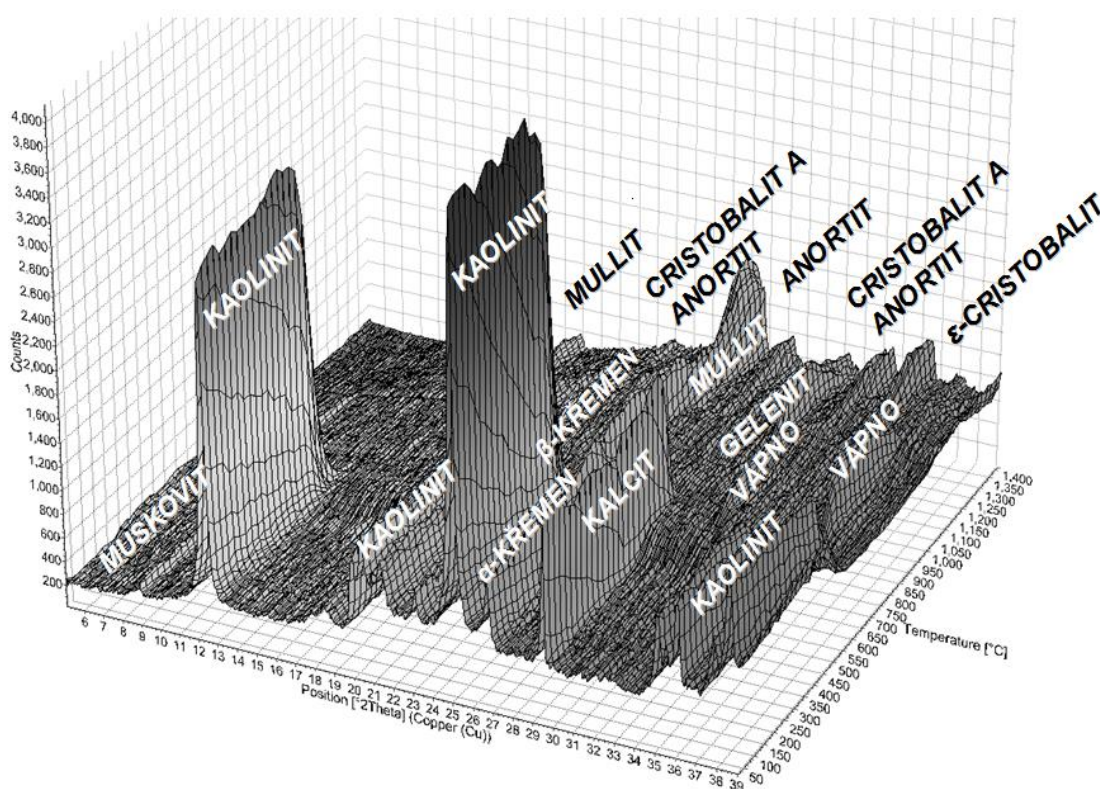
Z analýzy připraveného vzorku pomocí rentgenové difrakce, která byla provedena pro celou škálu teplot, byl vytvořen graf, na kterém jsou velmi dobře vidět změny fázového složení materiálu založeného na kaolinu během zahřívání. Viz Obrázek 27: HT-XRD záznam . U materiálu, která byl založen na šamotovém zlomu, bylo změřeno pouze výsledné složení po výpalu.

³ Při 1 600 °C končí měření, ale ještě nebylo dosaženo konce slinování

4.1.3.1 Materiál založený na kaolinu

Ze získaného záznamu je dobře vidět, že počáteční složení se od koncového výrazně liší. Při nižších teplotách jsou vidět výrazné píky kaolinitu, který je hlavní složkou výchozí směsi a menší píky odpovídající kalcitu, nízkoteplotní modifikaci křemene a muskovitu. Kaolinit se vyskytuje přibližně do teploty 650 °C, kdy se dehydroxyluje a vytrácí se tak píky ze záznamu. Tento dehydroxylovaný kaolinit se s dalším zahříváním přeměňuje na amorfní oxid křemičitý a mullit, který se objevuje na záznamu kolem teploty 1 100 °C. Další strukturální změnou výchozího složení je rozklad kalcitu, který ze záznamu vymizel kolem teploty 700 °C. Viz obr 27.

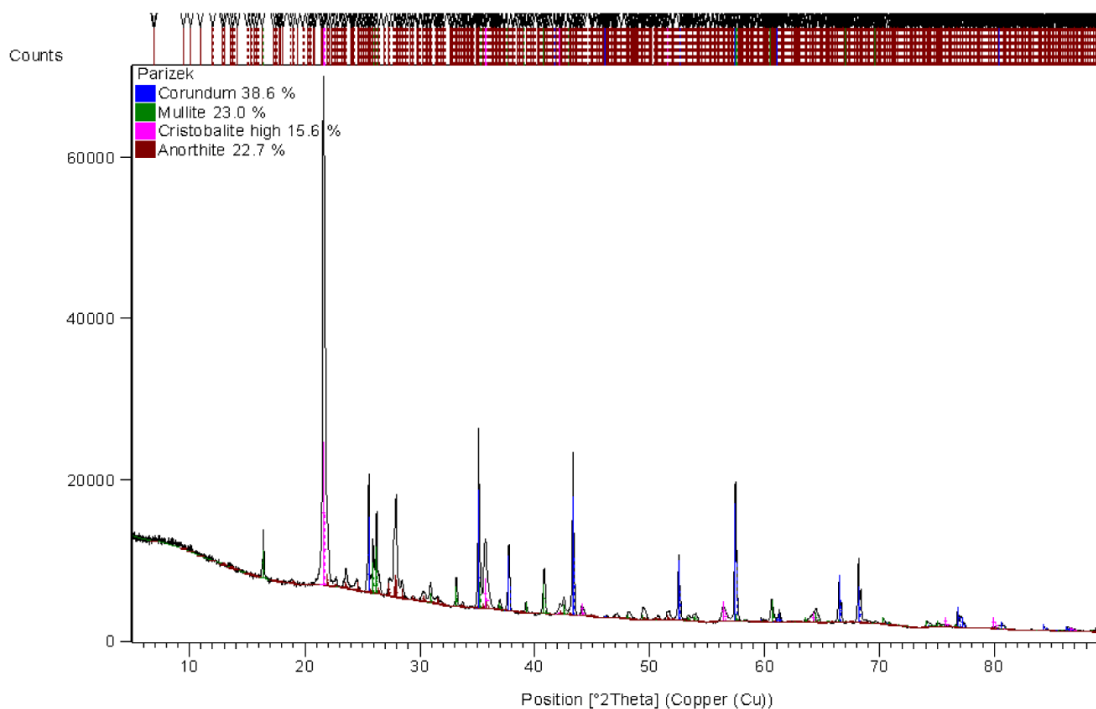
Kalcit byl rozložen na oxid vápenatý, který ale kolem teploty 900 °C opět vymizel. Tento oxid vápenatý ale nebyl ve směsi přítomen dlouho, protože došlo k jeho přeměně. Nejdříve na minerál gelenit, který se ale v zápětí opět přeměnil a to kolem teploty 1 100 °C na anortit. Jako další změny byly kromě vymizení malého množství muskovitu zaznamenány hlavně modifikační změny oxidu křemičitého. K první dochází kolem teploty 600 °C, kdy se nízkoteplotní modifikace křemene mění na vysokoteplotní a další je vznik cristobalitu kolem teploty 1 400 °C.



Obrázek 27: HT-XRD záznam připraveného materiálu do teploty 1 400 °C

4.1.3.2 Materiál založený na šamotovém zlomu

Ze získaného záznamu, viz obr. 28, je dobře vidět, že materiály tvoří 4 hlavní krystalické složky. Zastoupení jednotlivých složek v materiálu je pro přehlednost shrnuto v tabulce 6.



Obrázek 28: XRD záznam použitého materiálu

Tabulka 7: Složení použitého materiálu

| Krystalická fáze | Korund | Mullit | Cristobalit | Anortit |
|------------------|--------|--------|-------------|---------|
| Zastoupení [%] | 38,6 | 23,0 | 15,6 | 22,7 |

Co se týká přítomných fází tak všechny odpovídají výchozí směsi, kdy výchozí složky obsahovali především oxid křemičitý a oxid hlinitý. Po výpalu se z těchto složek stal korund, mullit a vysokoteplotní modifikace cristobalitu. Výchozí směs spojil hlinitanový cement, ze kterého při výpalu vznikl anortit jako jediná složka finálního výrobku obsahující oxid vápenatý.

4.1.4 Fyzikální vlastnosti

Pro použitý materiál založený směsí se šamotovým zlomem byly také změřeny fyzikální vlastnosti popisující především charakter pórů v materiálu. Získané hodnoty jsou shrnuty v tabulce 8.

Tabulka 8: Tabulka naměřených fyzikálních vlastností použitého materiálu

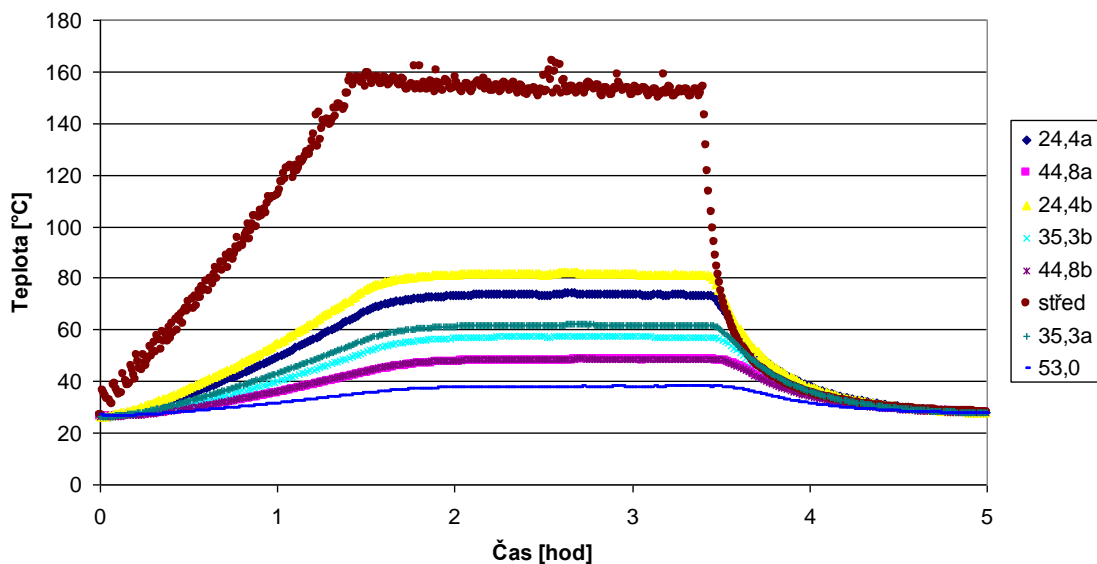
| Vlastnost | Jednota | Hodnota |
|-------------------|--------------------|---------|
| Objemová hmotnost | g.cm^{-3} | 0,43 |
| Zdánlivá porosita | % | 64,2 |
| Zdánlivá hustota | g.cm^{-3} | 2,41 |
| Měrná hmotnost | g.cm^{-3} | 2,68 |
| Skutečná porosita | % | 84,1 |
| Uzavřená porosita | % | 19,9 |

Z naměřených dat je vidět, že materiál dosahoval velké porosity. Obsah uzavřených pórů je 84,1 % a jedná se především o otevřenou pórovitost, protože otevřené póry tvoří 64,2 % objemu materiálu.

4.2 Přenos tepla

4.2.1 Měření teplotního profilu

Na vyrobeném modelovém zahřívání byly měřeny teploty v různých místech materiálu při zahřívání na určitou teplotu. Nejdříve bylo měření provedeno třikrát pro maximální teplotu nastavenou při zahřívání na 200 °C s rychlostí ohřevu 2 °C za minutu a výdrží na teplotě 120 minut. Přestože ohřev topné spirály byl nastaven na maximální teplotu 200 °C tak hodnot, který dosahoval termočlánek umístěný ve středu zařízení u topné spirály maximálních hodnot kolem 160 °C. Průběh růstu teplot v modelovém zařízení je zaznamenán na obr. 29.



Obrázek 29: Graf změn teplot modelového zařízení pro maximální teplotu 200 °C

Z grafu lze také vyčíst další důležité nebo zajímavé informace. Zaprvé je dobře vidět rychlé ustálení tepelného profilu v materiálu, kdy po dosažení maximální teploty ve středu a výdrží na této teplotě se teplota ostatních termočláneků ustálila do půl hodiny, čehož bylo využito při měřeních do vyšších teplot, kdy byla zkrácena výdrž na dosažené teplotě. Další informací je vysvětlení teplotního rozdílu mezi termočlánekami, které byly ve stejné vzdálenosti od středu ale na opačné straně. Tento rozdíl byl pravděpodobně způsobem umístěním termočláneku ve středu. Došlo tím k mírné změně centrického uspořádání topné spirály a bylo tímto dosaženo mírně rozdílných teplot u měřících termočláneků.

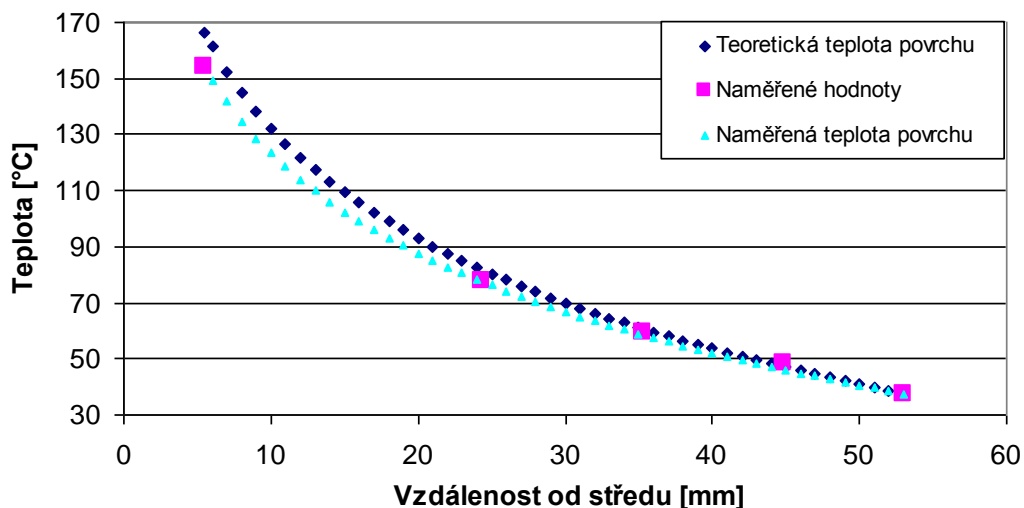
K naměřeným teplotám byl také sestaven teplotní profil ve výrobku. Bylo vycházeno z předpokladu, že se jedná o ustálené vedení tepla válcovou stěnou při okrajové podmínce prvního druhu. Toto mohlo být usuzováno zaprvé z tvaru modelového zařízení, kdy byl záměrně volen hranol s osmiúhelníkovou podstavou, který by se svým tvarem podobá válci. Výběr podmínky 1. druhu zase udává to, že jsme schopni udávat teplotu povrchu jako funkci místa a času což prakticky znamená, že jsme schopni změřit

teplotu povrchu při dosažení konstantní hodnoty. Pro rozložení teploty v materiálu se pak za těchto podmínek dá odvodit vzorec popisující toto chování. Jedná se o tento:

$$t - t_0 = - \frac{(t_0 - t_1) \cdot \ln \frac{r}{r_0}}{\ln \frac{r_1}{r_0}} \quad (19)$$

Kde t ve vzorci znamená teplotu a r vzdálenost. Jednotlivé indexy označují o které místo se jedná. Index 0 znamená vnitřní povrch válcové stěny, 1 naopak vnější povrch a písmena bez indexu značí zvolené místo ve válcové stěně. Díky tomuto vzorci se dá vypočítat teplotní profil v materiálu jen ze znalosti teplot na vnitřní a vnější straně popřípadě se dá naopak vypočítat hodnota teploty na povrchu ze znalosti teploty v jednom místě a teploty na druhém povrchu válcové stěny [39, 40].

Byl vypočítán teplotní profil, který by se měl vyskytovat v materiálu a to pomocí naměřených teplot na vnitřním i vnějším povrchu modelového zařízení. Pro kontrolu byla také vypočtena teplota na vnitřním povrchu a to pomocí teploty na vnějším povrchu a teplot, které byly změřeny v různých vzdálenostech od středu. Oba tyto vypočtené profily i naměřené hodnoty jsou zobrazeny na obr. 30.

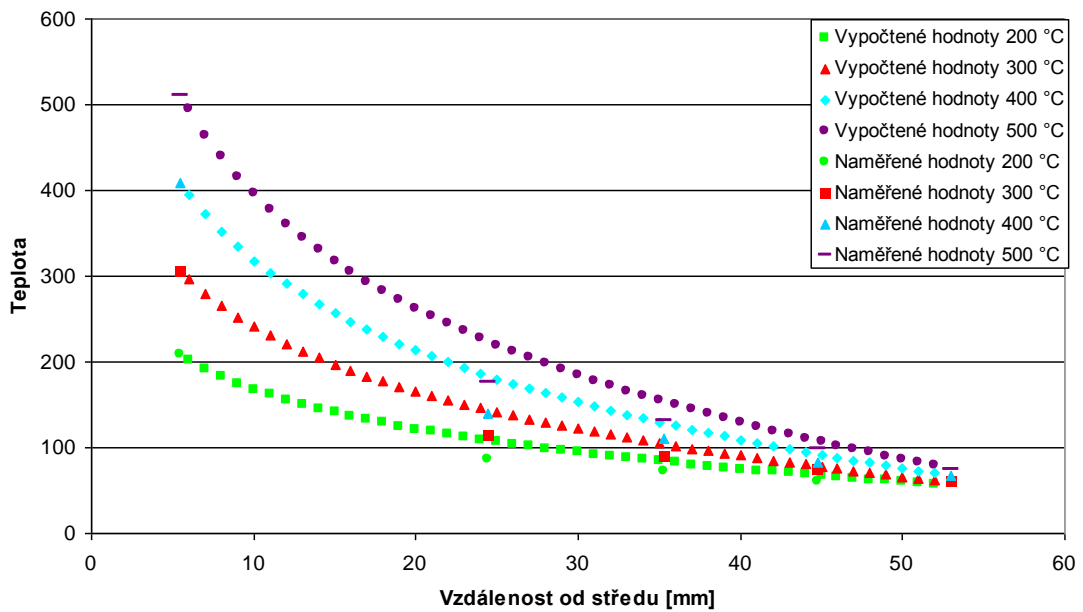


Obrázek 30: Teplotní profil v materiálu

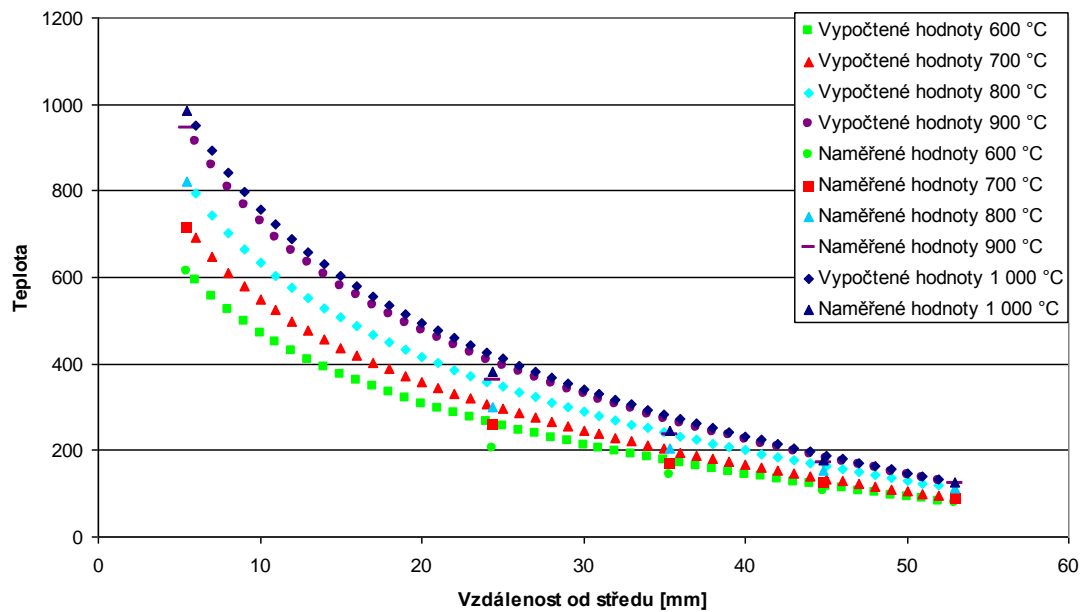
Přičemž tmavomodré body znamenají teplotní profil s použitím vypočtené hodnoty vnitřního povrchu a světlomodré body znamenají teplotní profil s použitím naměřené hodnoty teploty vnitřního povrchu. Je vidět, že získané hodnoty se liší pouze mírně a to směrem k nižším teplotám. To můžeme vysvětlit tím, že modelové zařízení má vcelku malé rozměry a tak se projevuje vliv šíření přenosu tepla i v dalších směrech a nejenom ve směru od středu ven. Podobných výsledků bylo dosaženo i při opakovaných měřeních jejichž grafy změn z teplot při ohřevu i teplotního profilu v materiálu jsou obsaženy v příloze.

Rozložení teplot bylo vypočteno a porovnáno s naměřenými hodnotami i pro vyšší teploty ohřevu. Výsledná data byla pro přehlednost rozdělena do dvou grafů, které jsou zobrazeny na obr. 31 a 32. Z grafů je vidět, že naměřené teploty se při vyšších teplotách liší od vypočtených teplotních profilů. To můžeme přisoudit již zmíněnému faktu šíření

tepla různými směry a ne jen ve směru od středu ven, ale i nepřesností měření teploty při nižších teplotách, protože byl použit termočlánek pro měření vyšších teplot, který není při nižších teplotách tolik přesný.



Obrázek 31: Teplotní profily v materiálu pro teploty 200 až 500 °C



Obrázek 32: Teplotní profily v materiálu pro teploty 600 až 1 000 °C

5 Závěr

Pro přípravu izolačních žáruvzdorných materiálů byla použita metoda napěňování. Byl optimalizován postup samotné metody, tak bylo v rámci projektu Vývoj tepelně izolačních litých žáruvzdorných materiálů (žárobetonů) pro výrobu prefabrikovaných dílců vyvinuto i speciální zařízení na laboratorní přípravu pěny a to bez použití čerpadel jen s využitím tlakového vzduchu.

Složení připravovaných materiálů bylo založeno na směsích, kde největší zastoupení náleželo kaolinu a to kolem 90 %. K tomuto kaolinu byly přidávány další složky a to především hlinitanový cement (kolem 5 %), sloužící k zajištění pevností materiálu v nevypáleném stavu, a poté složky sloužící k odsátí vody ze systému po smíchání a stabilizaci systému. U těchto směsí bylo dosaženo, že získané suspenze po napěnění držely tvar a mohly tak být vysušeny a následně vypáleny. Bohužel se však ukázalo, že tyto materiály podléhají během výpalu velkému smrštění, které má za následek popraskání velkých dílců. Při žárové mikroskopii tohoto materiálu byla zjištěna 30% změna výšky zkušebního tělíška při slinování mezi 1 100 až 1 600 °C. Toto smrštění během výpalu a následné praskání je zásadní problém u materiálů, které jsou určeny na výrobu prefabrikovaných dílců.

Na druhou stranu byl ale u tohoto typu materiálu pozorován zajímavý jev a to delaminace kaolinitu při přípravě směsi. Přesněji řečeno docházelo k tomu, že delaminované vrstvy kaolinitu se v suspenzi uspořádali na povrchu bublinek použité pěny a po slinutí tak vytvořili pevnou strukturu.

U připraveného materiálu byly také popsány jevy, ke kterým dochází při tepelném zpracování, ať už se jedná o změny fázového složení, kdy se výchozí směs obsahující především kaolinit výpalem změnil na směs s obsahem mulitu, cristobalitu a anortitu., tak i plyny uvolňující se během zahřívání při různých dehydratacích, dehydroxylacích a pyrolýzních rozkladech.

Protože připravený materiál nemohl být po výpalu použit pro sestavení modelového zařízení tak bylo využito materiálu jehož složení nebylo založeno na kaolinu ale především na šamotovém zlomu, cenosférách a dalších méně zastoupených složkách. Tento materiál bych také charakterizován dle fázového složení, změn při zahřívání a struktury. Byl na něm ale především sledován přenos tepla. Toho bylo docíleno sestavením zařízení tvarem podobné svislému válci, kdy uvnitř tohoto materiálu byl umístěn topný element a v různých vzdálenostech od středu měřicí termočlánek. Takto bylo zaznamenáno rozložení teplot v systému a porovnání těchto naměřených teplot s vypočtenými hodnotami.

Použitá literatura

- [1] KUTZENDOERFER, Jaroslav. Žárovzdorné tepelně izolační materiály. 1. vyd. Praha: Informatorium, 1991, 268 s. ISBN 80-854-2702-8.
- [2] BLÁHA, Jindřich. Výkladový slovník z oborů keramiky, žárovzdorných materiálů, skla a maltovin. 1. vyd. Praha: Silikátová společnost České republiky, 2002, 135 s. ISBN 80-02-01504-5.
- [3] HANYKÝŘ, Vladimír a Jaroslav KUTZENDOERFER. Technologie keramiky. 1. vyd. Hradec Králové: Vega, 2000, 287 s. ISBN 8090086063
- [4] RATH, Jindřich a Zdeněk POSPÍŠIL. Jemná keramika: metodika měření a zkoušek. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1988, 385 s.
- [5] S. Meille, M. Lombardi, J. Chevalier, L. Montanaro, Mechanical properties of porous ceramics in compression: On the transition between elastic, brittle, and cellular behavior, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 32, Issue 15, November 2012, Pages 3959-3967, ISSN 0955-2219, 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.05.006.
- [6] P-D Refractories CZ a.s - žárovzdorné výrobky. In: *P-D Refractories CZ a.s* [online]. 2011 [cit. 2012-11-27]. Dostupné z: <http://www.mslz.cz/docs/828.pdf>
- [7] Wei-wei LING, Huai-wu ZHANG, Ying HE, Yuan-xun LI, Yun-yan WANG, Magnetic and dielectric properties of low temperature fired ferrite/ceramic composite materials, *Progress in Natural Science: Materials International*, Volume 21, Issue 1, February 2011, Pages 21-26, ISSN 1002-0071, 10.1016/S1002-0071(12)60019-7.
- [8] A.M Abdeen, Electric conduction in Ni-Zn ferrites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Volume 185, Issue 2, 4 June 1998, Pages 199-206, ISSN 0304-8853, 10.1016/S0304-8853(97)01144-X.
- [9] Nathan S. Jacobson, Elizabeth J. Opila, Kang N. Lee, Oxidation and corrosion of ceramics and ceramic matrix composites, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Volume 5, Issue 4, August 2001, Pages 301-309, ISSN 1359-0286, 10.1016/S1359-0286(01)00009-2.
- [10] ČSN EN ISO 10081-1 (726014) A Klasifikace žárovzdorných výrobků tvarových hutných. Část 1, Hlinitokřemičité výrobky = Classification of dense shaped refractory products. Part 1, Alumina-silica (ISO 10081-1:2003). -- Praha : Český normalizační institut, 2005. -- 8 s.. ISBN: Kč 126.00. Sign: ČSN EN ISO 10081-1
- [11] ČSN EN ISO 10081-2 (726014) A Klasifikace žárovzdorných výrobků tvarových hutných. Část 2, Zásadité výrobky obsahující méně než 7 % zbytkového uhlíku = Classification of dense shaped refractory products. Part 2, Basic products containing

less than 7 % residual carbon (ISO 10081-2:2003). -- Praha : Český normalizační institut, 2005. -- 8 s.. ISBN: Kč 126.00. Sign: ČSN EN ISO 10081-2

[12] ČSN EN ISO 10081-3 (726014) A Klasifikace žárovzdorných výrobků tvarových hutných. Část 3, Zásadité výrobky obsahující 7 % až 50 % zbytkového uhlíku = Classification of dense shaped refractory products. Part 3, Basic products containing from 7 % to 50 % residual carbon (ISO 10081-3:2003). -- Praha : Český normalizační institut, 2005. -- 12 s.. ISBN: Kč 198.00. Sign: ČSN EN ISO 10081-3

[13] ČSN EN 12475-4 (726014) A Klasifikace žárovzdorných výrobků tvarových hutných. Část 4, Zvláštní výrobky = Classification of dense shaped refractory products. Part 4, Special products. -- Praha : Český normalizační institut, 1999. -- 16 s.. ISBN: Kč 211.00. Sign: ČSN EN 12475-4

[14] ČSN EN 1094-1 (726080) A Žárovzdorné výrobky izolační. Část 1, Terminologie, klasifikace a metody zkoušení žárovzdorných izolačních vláknitých výrobků = Insulating refractory products. Part 1, Terminology, classification and methods of test for high temperature insulation wool products. -- Praha : Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2009. -- 20 s.. ISBN: Kč 211.00. Sign: ČSN EN 1094-1

[15] J. Luyten, S. Mullens, J. Coymans, A.M. De Wilde, I. Thijs, R. Kemps, Different methods to synthesize ceramic foams, Journal of the European Ceramic Society, Volume 29, Issue 5, March 2009, Pages 829-832, ISSN 0955-2219, 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.07.039.

[16] S. Akpınar, I.M. Kusoglu, O. Ertugrul, K. Onel, In situ mullite foam fabrication using microwave energy, Journal of the European Ceramic Society, Volume 32, Issue 4, April 2012, Pages 843-848, ISSN 0955-2219, 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.10.050.

[17] Ismail Demir, M. Serhat Baspınar, Mehmet Orhan, Utilization of kraft pulp production residues in clay brick production, Building and Environment, Volume 40, Issue 11, November 2005, Pages 1533-1537, ISSN 0360-1323, 10.1016/j.buildenv.2004.11.021.

[18] Mucahit Sutcu, Sedat Akkurt, Utilization of recycled paper processing residues and clay of different sources for the production of porous anorthite ceramics, Journal of the European Ceramic Society, Volume 30, Issue 8, June 2010, Pages 1785-1793, ISSN 0955-2219, 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.01.038.

[19] Mucahit Sutcu, Sedat Akkurt, Alican Bayram, Uluc Uluca, Production of anorthite refractory insulating firebrick from mixtures of clay and recycled paper waste with sawdust addition, Ceramics International, Volume 38, Issue 2, March 2012, Pages 1033-1041, ISSN 0272-8842, 10.1016/j.ceramint.2011.08.027.

- [20] Wiebke Drenckhan, Dominique Langevin, Monodisperse foams in one to three dimensions, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Volume 15, Issue 5, October 2010, Pages 341-358, ISSN 1359-0294, 10.1016/j.cocis.2010.06.002.
- [21] Min Wang, Haiyan Du, Anran Guo, Ruihua Hao, Zhenguang Hou, Microstructure control in ceramic foams via mixed cationic/anionic surfactant, *Materials Letters*, Volume 88, 1 December 2012, Pages 97-100, ISSN 0167-577X, 10.1016/j.matlet.2012.08.028.
- [22] Sarika Mishra, R. Mitra, M. Vijayakumar, Processing and microstructure of particle stabilized silica foams, *Materials Letters*, Volume 63, Issue 30, 31 December 2009, Pages 2649-2651, ISSN 0167-577X, 10.1016/j.matlet.2009.09.025.
- [23] Thomas Juettner, Heinrich Moertel, V. Svinka, R. Svinka, Structure of kaoline–alumina based foam ceramics for high temperature applications, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 27, Issues 2–3, 2007, Pages 1435-1441, ISSN 0955-2219, 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.029.
- [24] H.X. Peng, Z. Fan, J.R.G. Evans, J.J.C. Busfield, Microstructure of ceramic foams, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 20, Issue 7, June 2000, Pages 807-813, ISSN 0955-2219, 10.1016/S0955-2219(99)00229-0.
- [25] Carmen Galassi, Processing of porous ceramics: Piezoelectric materials, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 26, Issue 14, 2006, Pages 2951-2958, ISSN 0955-2219, 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.02.011.
- [26] Z. Taslicukur, C. Balaban, N. Kuskonmaz, Production of ceramic foam filters for molten metal filtration using expanded polystyrene, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 27, Issues 2–3, 2007, Pages 637-640, ISSN 0955-2219, 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.129.
- [27] Mohd Al Amin Muhamad Nor, Lee Chain Hong, Zainal Arifin Ahmad, Hazizan Md Akil, Preparation and characterization of ceramic foam produced via polymeric foam replication method, *Journal of Materials Processing Technology*, Volume 207, Issues 1–3, 16 October 2008, Pages 235-239, ISSN 0924-0136, 10.1016/j.jmatprotec.2007.12.099.
- [28] İlker Bekir Topçu, Burak Işıkdag, Manufacture of high heat conductivity resistant clay bricks containing perlite, *Building and Environment*, Volume 42, Issue 10, October 2007, Pages 3540-3546, ISSN 0360-1323, 10.1016/j.buildenv.2006.10.016.
- [29] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. 2. uprav.vyd. Praha: SNTL, 1988, 516 s.
- [30] E.A. Moreira, M.D.M. Innocentini, J.R. Coury, Permeability of ceramic foams to compressible and incompressible flow, *Journal of the European Ceramic Society*,

Volume 24, Issues 10–11, September 2004, Pages 3209-3218, ISSN 0955-2219, 10.1016/j.jeurceramsoc.2003.11.014.

[31] Laboratorní metody v oboru silikátů. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1981, 319 s., obr. příl.

[32] ČSN EN 993-15 (726020) A Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné. Část 15, Stanovení tepelné vodivosti metodou topného drátu (paralelní uspořádání) = Methods of test for dense shaped refractory products. Part 15, Determination of thermal conductivity by the hot-wire (parallel) method. -- Praha : Český normalizační institut, 2005. -- 20 s.. ISBN: Kč 211.00. Sign: ČSN EN 993-15

[33] ČSN EN ISO 8894-1 (726047) A Žárovzdorné materiály - Stanovení tepelné vodivosti. Část 1, Metoda topného drátu (křížové uspořádání a uspořádání s odporovým teploměrem) = Refractory materials - Determination of thermal conductivity. Part 1, Hot-wire methods (cross-array and resistance thermometer). -- Praha : Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2011. -- 24 s.. ISBN: Kč 315.00. Sign: ČSN EN ISO 8894-1

[34] NOVÁK, Josef et al. Fyzikální chemie: bakalářský kurz. Vyd. 1. Praha: VŠCHT, 2005, 216 s. ISBN 80-7080-559-5.

[35] ČSN EN 993-12 (726020) A Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné. Část 12, Stanovení žárovzdornosti = Methods of test for dense shaped refractory products. Part 12, Determination of pyrometric cone equivalent. -- Praha : Český normalizační institut, 1998. -- 12 s.. ISBN: Kč 198.00. Sign: ČSN EN 993-12

[36] ČSN EN 993-9 (726020) A Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné. Část 9, Stanovení tečení v tlaku = Methods of test for dense shaped refractory products. Part 9, Determination of creep in compression. -- Praha : Český normalizační institut, 1998. -- 16 s.. ISBN: Kč 211.00. Sign: ČSN EN 993-9

[37] ČSN EN 993-1 (726020) A Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky tvarové hutné. Část 1, Stanovení objemové hmotnosti, zdánlivé pórovitosti a skutečné pórovitosti = Methods of test for dense shaped refractory products. Part 1, Determination of bulk density, apparent porosity and true porosity. -- Praha : Český normalizační institut, 1996. -- 12 s.. ISBN: Kč 198.00. Sign: ČSN EN 993-1

[38] Nicolas Schmitt, Jean-François Hernandez, Vincent Lamour, Yves Berthaud, Pierre Meunier, Jacques Poirier, Coupling between kinetics of dehydration, physical and mechanical behaviour for high alumina castable, Cement and Concrete Research, Volume 30, Issue 10, October 2000, Pages 1597-1607, ISSN 0008-8846, 10.1016/S0008-8846(00)00342-2.

[39] RICHTER, Jan, Petr STEHLÍK a Tomáš SVĚRÁK. Chemické inženýrství I. 1. vyd. Brno: VUT, 2004, 228 s. ISBN 80-214-2568-7.

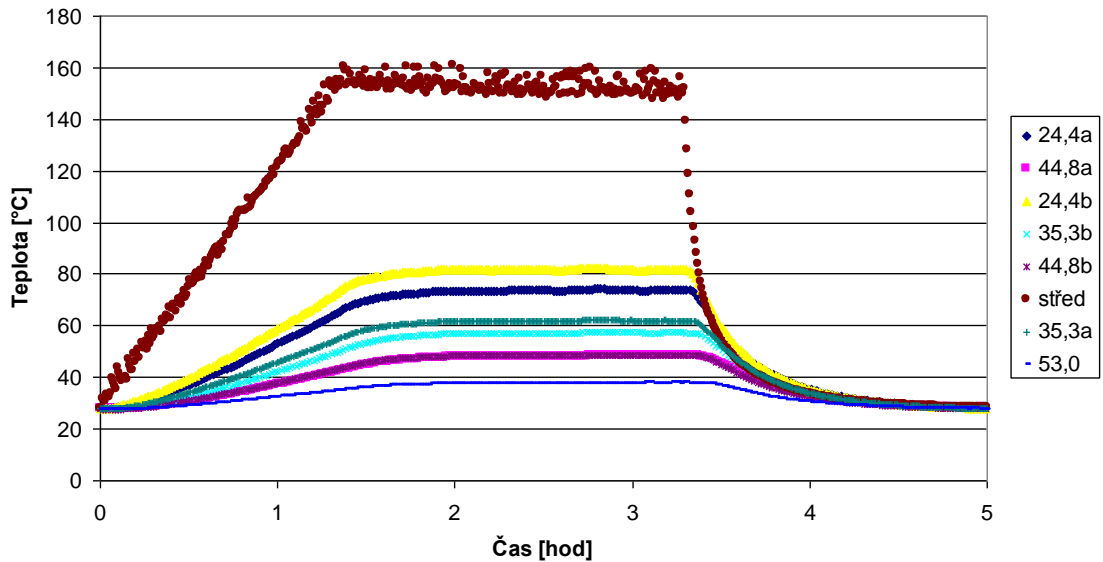
[40] O. Tichý, Tepelná technika pro keramiky, vydala ČSVTS-Silikátová společnost České republiky, Praha 2004. ISBN 80-02-01570-3.

Použité zkratky

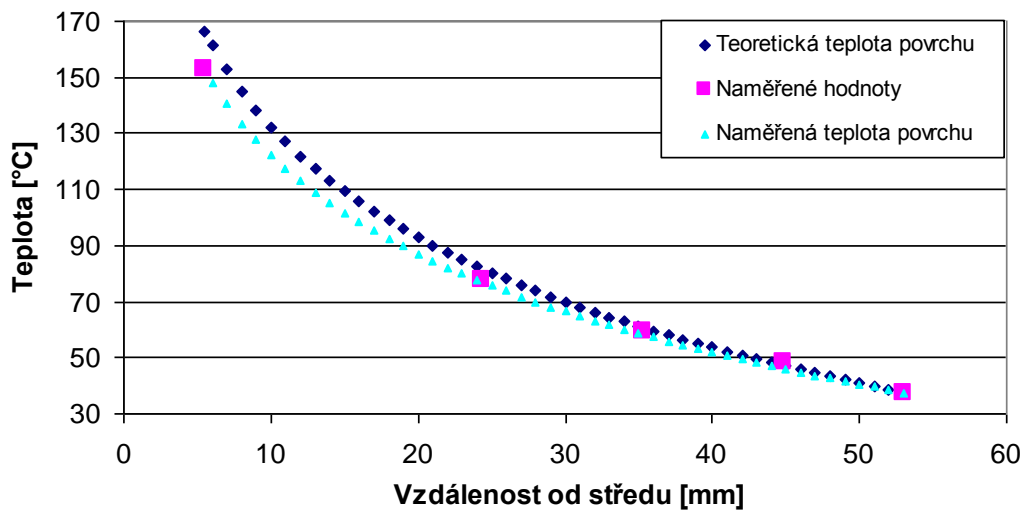
| | |
|------------|--|
| SEM | Skenovací elektronová mikroskopie |
| XRD | Rentgenová difrakce |
| ŽMK | Žárová mikroskopie |
| TG-DTA-EGA | Simultánní termogravimetrická, diferenční termická a efluenční plynová analýza |
| hmot. % | Hmotnostní procenta |
| atd. | A tak dále |
| tzv. | Takzvané |
| např. | Například |
| SDS | sodium dodecyl sulfát |
| CTAB | cetyl trimethym amonium bromid |
| PUR | polyuretan |
| TG | Termogravimetrie |
| DTG | Derivační termogravimetrie |
| DTA | Diferenční termická analýza |
| FT-IR | Infračervená spektrometrie s fourierovou transformací |
| HT-XRD | Rentgenová difrakce s použitím teplotní komory |
| Obr. | Obrázek |

Přílohy

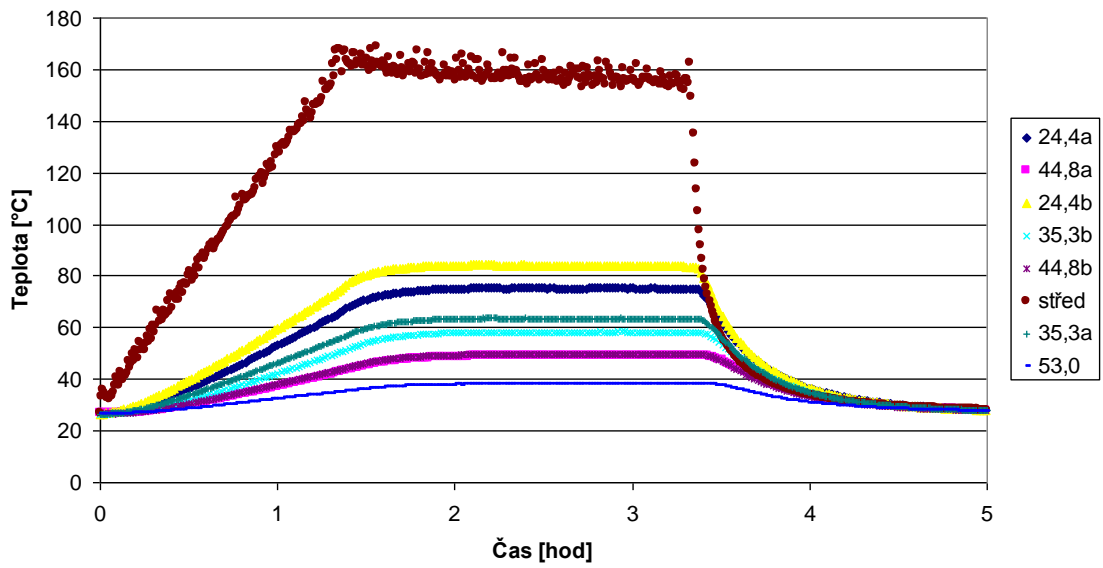
Příloha 1: Grafy změn teplot v modelovém zařízení a teplotních profilů pro opakované měření s maximem do 200 °C



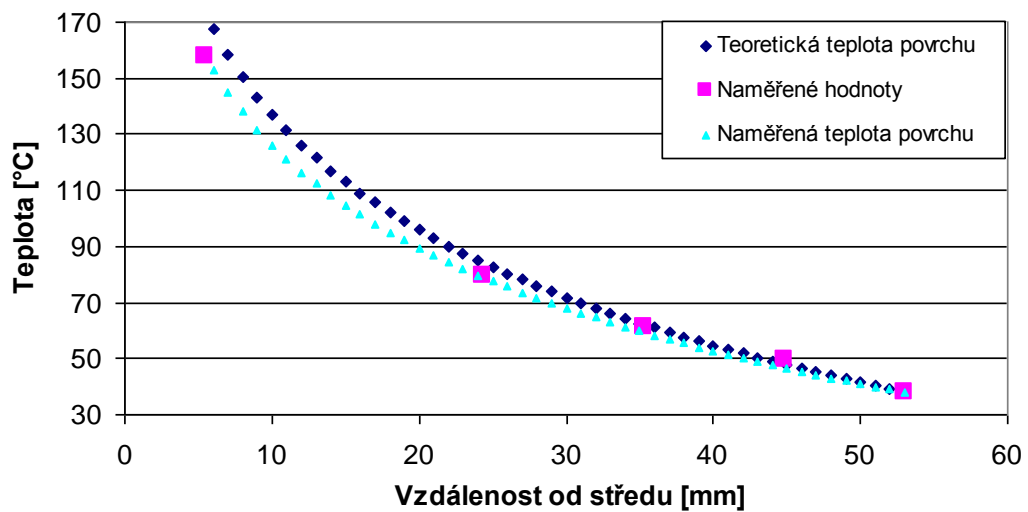
Obrázek 33: Graf změn teplot modelového zařízení pro druhé měření



Obrázek 34: Teplotní profil v materiálu pro druhé měření



Obrázek 35: Graf změn teplot modelového zařízení pro třetí měření



Obrázek 36: Teplotní profil v materiálu pro třetí měření