



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

STUDIUM POJIVOVÉHO SYSTÉMU PRO ŽÁROBETONY NA BÁZI KYSELINY FOSFOREČNÉ A HLINITANOVÉHO CEMENTU

THE STUDY OF THE REFRACTORY CONCRETE BINDING SYSTEM BASED ON PHOSPHORIC ACID AND
ALUMINOUS CEMENT

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Tomáš Pavlík

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Pavel Šiler, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1508/2019 Akademický rok: 2019/20
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Bc. Tomáš Pavlík**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Pavel Šiler, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Studium pojivového systému pro žárobetony na bázi kyseliny fosforečné a hlinitanového cementu

Zadání diplomové práce:

Zvýšení pevnosti pojivového systému ve středních teplotních oblastech (800 – 1100°C)

Termín odevzdání diplomové práce: 29.5.2020:

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

Bc. Tomáš Pavlík
student(ka)

Ing. Pavel Šiler, Ph.D.
vedoucí práce

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

V Brně dne 31.1.2020

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá žárobetony s pojivovým systémem založeným na hlinitanovém cementu a kyselině fosforečné. Připravené žárobetony byly vypáleny při teplotě 1 000 °C. U žárobetonů byly studovány různé vlivy na pevnost v tlaku. Byl sledován vliv množství hlinitanového cementu a kyseliny fosforečné, vliv různých příměsí, vliv plastifikátorů a vliv doby a způsobu uložení vzorků. U základního nevypáleného vzorku byla provedena simultánní termogravimetrická a diferenční termická analýza. Nakonec byly vybrané žárobetony vypáleny při teplotách 110, 200, 400, 600, 800, 900, 1 000 a 1 100 °C. U těchto vzorků byla změřena pevnost v tlaku a provedena prášková rentgenová difrakční analýza. Pevnost v tlaku žárobetonů ve střední oblasti teplot (800–1 100 °C) byla nejvíce zvýšena u vzorků s metakaolinem a šedou mikrosilikou.

ABSTRACT

This thesis deals with refractory concrete binding system based on aluminous cement and phosphoric acid. The prepared refractory concretes were fired at 1 000 °C. Various effects on compressive strength of refractory concrete were studied. The influence of aluminous cement content and phosphoric acid content, the influence of various admixtures, the influence of plasticizers and the influence of time and method of sample storage were studied. Simultaneous thermogravimetry and differential thermal analysis of the basic unfired sample were performed. Finally, selected refractory concretes were fired at 110, 200, 400, 600, 800, 900, 1 000 and 1 100 °C. The compressive strength of these samples was measured and powder X-ray diffraction analysis was performed. The compressive strength of refractory concretes under intermediate temperatures (800–1 100 °C) was most increased in samples with metakaolin and gray microsilica.

KLÍČOVÁ SLOVA

Žárobeton, hlinitanový cement, kyselina fosforečná, pevnost v tlaku, zpracovatelnost

KEYWORDS

Refractory concrete, aluminous cement, phosphoric acid, compressive strength, workability

PAVLÍK, Tomáš. *Studium pojivového systému pro žárobetony na bázi kyseliny fosforečné a hlinitanového cementu*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/123903>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Pavel Šiler.

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

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu své diplomové práce Ing. Pavlovi Šilerovi, Ph.D. za odborné vedení, pomoc, cenné rady, trpělivost a věnovaný čas. Také bych chtěl poděkovat Centru materiálového výzkumu za zapůjčené přístroje, Průmyslové keramice, spol. s r. o. za poskytnutý materiál a Ing. Milanovi Henkovi, CSc. za poskytnuté informace a věnovaný čas.

OBSAH

Úvod.....	7
1 Teoretická část.....	8
1.1 Žárovzdorné materiály.....	8
1.2 Netvarové žárovzdorné materiály.....	8
1.2.1 Druh pojiva (vazby)	9
1.2.2 Rozdělení podle druhů výrobků a způsobu aplikace.....	11
1.2.3 Rozdělení podle chemického složení a základních surovin.....	12
1.2.4 Rozdělení podle klasifikační teploty	12
1.3 Cement.....	12
1.3.1 Hlinitanový cement	13
1.4 Žárobetony.....	14
1.4.1 Kamenivo	16
1.4.2 Mikropřísady	18
1.4.3 Ztekucovadla	19
1.4.4 Ostatní složky.....	21
1.4.5 Žárobeton s hlinitanovým cementem	21
1.5 Chemicky vázaná fosfátová keramika.....	26
2 Experimentální část.....	28
2.1 Použité suroviny a přístroje	28
2.1.1 Suroviny	28
2.1.2 Přístroje	28
2.2 Složení žárobetonových směsí.....	29
2.3 Příprava a analýza zkušebních těles	31
3 Výsledky a diskuze.....	33
3.1 Vliv množství hlinitanového cementu a kyseliny fosforečné na pevnost	33
3.2 Vliv přidaných příměsí na pevnost.....	35
3.3 Vliv plastifikátorů na pevnost.....	40
3.4 Vliv doby a způsobu uložení na pevnost.....	43
3.5 Pevnost vybraných žárobetonů při různých teplotách výpalu.....	45
3.6 Termogravimetrická a diferenční termická analýza	47
3.7 Rentgenová difrakční analýza	49
Závěr.....	54

Seznam použitých zdrojů	57
Seznam použitých zkratek a symbolů	61

ÚVOD

Tato diplomová práce se zabývá studiem pojivového systému pro žárobetony na bázi kyseliny fosforečné a hlinitanového cementu. Diplomová práce byla vypracována ve spolupráci se společností Průmyslová keramika, spol. s r. o. Cílem této práce je zvýšit pevnosti pojivového systému žárobetonů ve středních teplotních oblastech 800–1100 °C. Součástí řešené problematiky je určit vhodnou směs pro přípravu žárobetonů na kombinaci hlinitanového cementu a kyseliny fosforečné. Dalším krokem je vyzkoušet několik příměsí, pokusit se zvýšit pevnosti v daném teplotním intervalu a nakonec objasnit důvod snížení pevností v tomto teplotním intervalu.

Teoretická část práce se nejprve zabývá žárovzdornými materiály, netvarovými žárovzdornými materiály a jejich rozdělení. Dále se věnuje hlinitanovému cementu a žárobetonům. Nakonec je v ní popsána chemicky vázaná fosfátová keramika. V experimentální části se práce věnuje složení jednotlivých žárobetonových směsí a následně přípravě a analýze zkušebních těles. Při přípravě zkušebních těles byla stanovena konzistence žárobetonů metodou sednutí na střešacím stolku. Dále byla u zkušebních těles měřena pevnost v tlaku a pevnost v tahu za ohybu. K analýze některých vzorků bylo dále využito metod práškové rentgenové difrakční analýzy a simultánní termogravimetrie a diferenční termické analýzy. Na závěr se práce věnuje vyhodnocení výsledků jednotlivých měření.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Žárovzdorné materiály

Žárovzdorné materiály jsou nekovové materiály, jejichž chemické a fyzikální vlastnosti umožňují jejich použití při vysokých teplotách. Žárovzdornost (žároměrná shoda) těchto materiálů je rovna nebo vyšší než teplota 1 500 °C, což odpovídá žároměrci 150. Kromě žárovzdornosti mají pro tyto materiály také význam vlastnosti jako únosnost v žáru, tepelná vodivost, teplotní roztažnost, odolnost proti změnám teplot a odolnost proti korozi. Využití nacházejí především v keramickém, sklářském a metalurgickém průmyslu, kde slouží ke stavbě žárovzdorných vyzdívek tepelných agregátů (pecí, tepelných výměníků, topenišť apod.), pro výrobu pálících pomůcek, výrobků pro účely tavení a odlévání kovů atd. Základ většiny žárovzdorných výrobků tvoří oxidy SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , CaO , Cr_2O_3 a jejich sloučeniny (např. mullit $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, zirkon $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$, spinel $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) díky svým vlastnostem, dostatečnému výskytu a přijatelným cenám [1–5].

Žárovzdorné materiály se rozdělují podle různých hledisek. Podle obsahu SiO_2 a dvojmocných oxidů (podle reakční povahy) se rozdělují na kyselé (dinas, kyselý šamot), neutrální (korundové, mullitové, chromitové, forsteritové) a zásadité (magnezitové, chrommagnezitové, dolomitové). Podle chemicko-mineralogického složení se dělí na oxidové (šamot, dinas, vysocehlinité, mullit, korund atd.), neoxidové (siliciumkarbidové) a ostatní (grafitové, uhlíkaté). Podle způsobu dodávání se dělí na tvarové (předepsaný tvar a rozměr) a netvarové (zrnité s pojivem nebo bez pojiva). Dále je možné žárovzdorné materiály dělit podle objemové hmotnosti na hutné a izolační výrobky, přičemž izolační mají pórovitost vyšší než 45 %. Další možné rozdělení je podle tepelného zpracování na pálené, nepálené a tavené. Existuje řada možných rozdělení, přičemž některé jsou podle obecných charakteristik a některé z nich jsou dány normami [2, 4–8].

1.2 Netvarové žárovzdorné materiály

Netvarové žárovzdorné materiály jsou definovány jako žárovzdorné směsi, které jsou složené z kameniva a pojiva nebo více pojiv, připravené k použití buď v dodaném stavu, nebo po přidání jedné nebo více vhodných kapalin. Tyto směsi mohou také obsahovat kovové, organické nebo keramické vláknité materiály. Jedná se tedy o směs žárovzdorných (obvykle vypálených) surovin o určitém zrnitostním složení a pojiva, které zpevní materiál již při normální teplotě a umožní nezávadný výpal přímo na místě při uvedení zařízení do provozu. Dodávají se v sypkém stavu a zpracovávají se až na místě konkrétního použití. Používají se ke zhotovení monolitických vyzdívek pecí, pro horké i studené opravy, jako malty a tmely ke spojování tvarovek aj. Tvarovky, vyrobené z netvarových žárovzdorných materiálů litím nebo formováním, se nazývají prefabrikáty [1–3, 6, 9–11].

Netvarové žárovzdorné výrobky patří mezi progresivní žárovzdorné materiály, které v mnoha případech nahrazují tradiční způsob vyzdívání tvarovkami. Podíl výroby těchto materiálů celosvětově překračuje 50 % celkové výroby žárovzdorných materiálů. Jejich přednosti spočívají v instalaci i ve vlastnostech finálního výrobku. Zhotovení vyzdívek z netvarových materiálů je produktivnější a rychlejší než u tvarových žárovzdorných staviv. U monolitických vyzdívek odpadají slabá místa ve formě spár nebo je jejich množství výrazně sníženo. Výhodou

je také odpadnutí konečného výpalu výrobků ve výrobním závodě, kdy se tento výpal provádí při uvádění tepelného agregátu na provozní teplotu. Důležité je ovšem dodržení přesného technologického postupu aplikace a také delší doby uvádění agregátu do provozu kvůli důkladnému sušení a výpalu, při kterém většinou dochází k chemickým a mineralogickým změnám. Mezi další výhody patří i velmi dobrá odolnost proti náhlým změnám teploty, nižší tepelná vodivost a vyšší odolnost proti korozi taveninami [1, 6, 9, 10].

1.2.1 Druh pojiva (vazby)

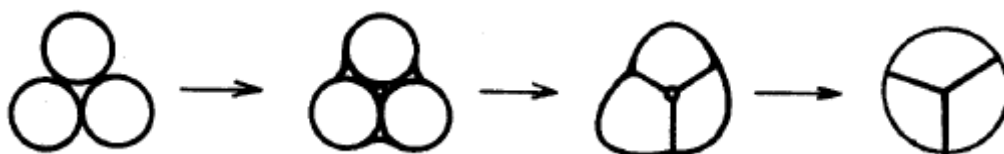
Pojiva představují pro netvarové žárovzdorné materiály důležitou složku. Spojují zrnité systémy v soudržný celek, zajišťují lepší zhutnění a dosažení dostatečné pevnosti. Pojivy mohou být přírodní příměsi obsažené v materiálu, nebo přidané přísady v podobě plastické, hydraulické, nebo tavitelné látky. Podle druhu pojiva se netvarové žárovzdorné materiály dělí na materiály s vazbou keramickou, hydraulickou a chemickou (organická a anorganická). Vazby vznikají fyzikálně chemickými procesy při různých teplotách. Teplotní rozmezí působení těchto vazeb je uvedeno v tab. 1 [1, 2, 10, 11].

Tab. 1: Teplotní rozmezí působení jednotlivých druhů vazeb [1]

Typ vazby	Teplotní rozsah působení [°C]	
	začátek	konec
Keramická	(100) 1 000	tavení
Hydraulická	20	200–600
Organicko-chemická	50	< 250
Anorganicko-chemická	20–300	1 000–1 400

Keramická vazba

Keramickou vazbu tvoří především plastické jíly. Při použití jílu jako pojiva dochází k určitému nízkému zpevnění již po vysušení materiálu. Tepelným zpracováním materiálu podléhají jílové minerály změnám jako např. ztráta chemicky vázané vody a vznik nových fází. Konečného ztvrdnutí materiálu se dosáhne slinováním při výpalu. Slinování je samovolný proces, kdy se zhutněné částice pevné fáze spojují v kompaktní pevné těleso zahřátím na teplotu obvykle značně nižší než teplotu tání (resp. vzniku taveniny). Proces slinování probíhá v několika etapách znázorněných modelem na obr. 1. Nejprve dochází k vytváření spojů v místech dotyků částic. Tyto spojení se nazývají krčky. Ve druhé fázi se uzavírají mezi částicemi póry, které se ve třetí fázi zmenšují. V poslední etapě se dále zmenšují styčné plochy jednotlivých zrn. Hnací silou tohoto procesu je snižování povrchové energie systému, které je způsobeno zmenšením jeho povrchu. Vlastnosti vzniklého pevného tělesa závisejí na fázovém složení (krystalická fáze, sklo, póry) a dalších faktorech, které se souhrnně označují jako mikrostruktura. Výsledná mikrostruktura závisí na složení a granulometrií výchozích částic, podmínkách zhutnění a způsobu ohřevu [1, 2, 12].



Obr. 1: Model slinování [12]

Hydraulická vazba

Základem pro tvorbu hydraulické vazby jsou cementy. Cementy reagují s vodou za vzniku hydrátů, které vyvolávají tuhnutí a ztvrdnutí při pokojové teplotě. Zahříváním se vzniklé hydráty postupně rozkládají v rozmezí teplot 200–600 °C s následným poklesem pevnosti na méně než 50 % původní hodnoty. Vzrůst pevnosti nastává až při vzniku keramické vazby. Jako hydraulické pojiva se používají převážně dva druhy cementů a jejich modifikované druhy, a to portlandský (kalciumsilikátový) a hlinitanový (kalciumaluminátový) cement. Hydratační produkty portlandského cementu ve vícefázové soustavě s hlinitokřemičitým kamenivem vytváří taveniny při poměrně nízké teplotě. Z tohoto důvodu se portlandský cement používá pouze v žárobetonech bez vysokých nároků na jakost a používaných pouze do maximální teploty 1 150 °C. Pro žárovzdorné aplikace se tedy převážně používají hlinitanové cementy. Jejich žárovzdornost vzrůstá se zvyšujícím obsahem Al_2O_3 přibližně od 1 400 °C do 1 750 °C. Teplota použití žárobetonů z tohoto cementu závisí také na kvalitě hlinitokřemičitého kameniva, kdy např. při použití korundu s cementem obsahujícím minimálně 80 % Al_2O_3 dosahuje až 1 800 °C. Cementy jsou podrobněji popsány v kapitole 1.3 [1, 2, 5, 10].

Organicko-chemická vazba

Organická vazba se váže nebo tvrdne za teploty okolí nebo za zvýšené teploty. Jako organická pojiva se nejčastěji používají dehty, sulfátový louh, deriváty celulózy, polyvinylalkohol aj. Nevýhodou organické vazby je teplotní omezení přibližně do 200 °C. Nad touto teplotou dochází k rozkladu a následnému vyhoření v oxidační atmosféře. V redukční atmosféře vzniká ve směsi vazba na bázi uhlíku. Při rozkladu klesá podstatně pevnost, a proto se často organická vazba kombinuje s anorganickou vazbou, aby nedocházelo ke vzniku značného teplotního rozmezí o nízké pevnosti před vznikem keramické vazby [1, 2, 10].

Anorganicko-chemická vazba

Anorganická vazba tvrdne chemickou (avšak ne hydraulickou) reakcí při okolní teplotě nebo při zvýšené teplotě, která je nižší než při vzniku keramické vazby. Anorganická vazba zpevňuje výrobky v rozmezí od pokojových teplot do poměrně vysokých teplot, kdy může ovlivňovat pevnost i v oblasti teplot do 1 000 °C. Obecně se anorganicko-chemická vazba používá pro směsi spojené fosfátovým pojivem, vodním sklem, chloridem nebo síranem hořečnatým a dalšími látkami. Nejčastěji používanými jsou fosfátová pojiva, které jsou podrobněji popsány v kapitole 1.5. Rozšířenými jsou také vazby na bázi vodního skla (rozpuštěné křemičitany alkalických kovů), kdy při zahřívání přechází vodní sklo přes různé kyseliny polykřemičité až na SiO_2 . Používá se s kamenivem jako je např. šamotová drť nebo písek. Přítomné alkálie však snižují žárovzdorné vlastnosti. Použití vazby na bázi vodního skla zajišťuje u vyzdívek odolnost vůči působení kyselých složek. Pojiva na bázi chloridu a síranu hořečnatého se používají u materiálů s vysokým obsahem MgO , kdy tyto sloučeniny vznikají působením roztoků kyseliny chlorovodíkové a sírové. Použití jiných druhů chemických vazeb je již v nepatrném množství jako např. vazby na bázi ethylsilikátů, různých anorganických polymerů apod. Dalším pojivem může být koloidní SiO_2 , které vytváří tzv. koagulační vazbu založenou na procesu sol-gel. Pomocí sušení a koagulační přísady se sol mění na gel. Základem je kondenzační reakce za uvolnění vody a tvorby trojrozměrné sítě polymerních řetězců, která vede k zatuhnutí hmoty [1, 2, 5, 10].

1.2.2 Rozdělení podle druhů výrobků a způsobu aplikace

Rozdělení netvarových žárovzdorných materiálů podle druhů výrobků a způsobu aplikace je uvedeno v tab. 2. Z uvedených výrobků jsou žárobetony popsány v kapitole 1.4 [10, 13].

Tab. 2: Rozdělení netvarových žárovzdorných výrobků podle způsobu aplikace [10, 13]

Žárobeton hutný nebo izolační	hydraulicky vázaný	běžný ztekucený
	chemicky vázaný	
Žárovzdorné torkretovací materiály hutné nebo izolační	keramicky vázané hydraulicky vázané chemicky vázané	
Žárovzdorné tvarovatelné směsi	dusací směsi plastické směsi	
Žárovzdorné malty	teplem tuhnoucí na vzduchu tuhnoucí	
Jiné netvarové žárovzdorné výrobky	suché směsi vstřikovací směsi nátěry ucpávkové směsi pro odpichové otvory	

Žárovzdorné torkretovací materiály

Žárovzdorné torkretovací materiály jsou směsi žárovzdorných kameniv a pojiva (pojiv), které jsou upravené pro ukládání pneumatickým nebo mechanickým nástřikem. Dodávají se jako suché směsi a instalované po přidavku vody před nebo v průběhu torkretování (nástřiku směsi). Také se dodávají jako plastický materiál ve stavu vhodném pro přímé použití a instaluje se pomocí speciálního zařízení vysokým tlakem vzduchu. Torkretovací materiály se dělí podle druhů pojiv uvedených v tab. 2 [2, 10, 13].

Žárovzdorné tvarovatelné směsi

Žárovzdorné tvarovatelné směsi se skládají ze žárovzdorného kameniva, pojiva a v případě potřeby i kapalin. Pojivo je keramické nebo chemické (anorganické nebo organické). Vytvrzují se při zvýšené teplotě. Dusací směsi jsou před použitím nesoudržné, používají se v dodaném stavu nebo po přidání kapaliny a aplikují se dusáním (ručním nebo mechanickým) nebo vibračně. Plastické materiály jsou soudržné a tvarovatelné. Dodávají se v plástech nebo v předtvarovaných blocích a instalují se dusáním (ručním nebo mechanickým). Jejich zpracování je možné i bez pomoci bednění [2, 10, 13].

Žárovzdorné malty

Žárovzdorné malty jsou směsi jemnozrnných kameniv a pojiva (pojiv), které se dodávají v suchém stavu nebo smísené s vodou a připravené k použití. Malty jsou určeny pro zdění a spárování cihel nebo tvarovek. Jejich potřebné vlastnosti jsou dobré ulpívání na tvarovkách a stejná teplotní roztažnost i stejné smrštění jako má spojovaný materiál. Také mají zajišťovat nepropustnost pro plyny. Dělí se na teplem tuhnoucí malty s keramickou nebo chemickou vazbou a na vzduchu tuhnoucí malty s chemickou nebo hydraulickou vazbou [2, 10, 13].

Jiné netvarové žárovzdorné výrobky

Suché směsi se aplikují v suchém stavu vibrováním, vibrolisováním nebo dusáním. Jejich zpracováním je dosaženo vysokého zhutnění umožňujícího rychlé odformování a ohřev. Vstřikovací směsi se dodávají ve stavu k přímému použití vstřikováním pomocí čerpadla tlakem 1–20 MPa. Nátěry jsou směsi jemného kameniva a pojiv s vyšším obsahem vody nebo jiné kapaliny. Mohou mít hydraulickou, chemickou nebo keramickou vazbu. Aplikují se ručně, mechanicky nebo se stříkají. Nátěry chrání povrch vyzdívky a zvyšují její životnost. Ucpávkové směsi pro odpichové otvory se používají především u vysokých pecí. Skládají se z kameniva, pojiva a kapaliny. Dodávají se v tvarovatelné konzistenci k přímému použití a po výpalu je vazba obvykle uhlíková [2, 10].

1.2.3 Rozdělení podle chemického složení a základních surovin

Na toto rozdělení má především vliv druh převládajícího kameniva ve výrobku. Výrobky lze rozdělit na hlinitokřemičité, bazické, speciální a na výrobky obsahující uhlík. Hlinitokřemičité výrobky mohou obsahovat širokou škálu hlinitokřemičitých kameniv jako křemen, šamot, různé přírodní i syntetické vysocehlinité suroviny a různé druhy korundu. Bazické výrobky jsou tvořeny převážně ze slinuté nebo tavené magnezie, slinuté dolomie, oxidu vápenatého, magneziochromu, chromové rudy a spinelu. Speciální výrobky jsou složeny z oxidových i neoxidových kameniv, které jsou však jiné než uvedené v předešlých dvou typech výrobků. Nejrozšířeněji obsahují karbid křemíku a poté mohou obsahovat také nitrid křemičitý, křemičitan zirkoničitý a oxid zirkoničitý. Výrobky obsahující uhlík jsou všechny předešlé výrobky, které navíc obsahují více než 1 % uhlíku. Uhlík může být obsažen v pevné formě (uhlík nebo grafit) nebo také jako kapalina (pryskyřice) [2, 10, 13].

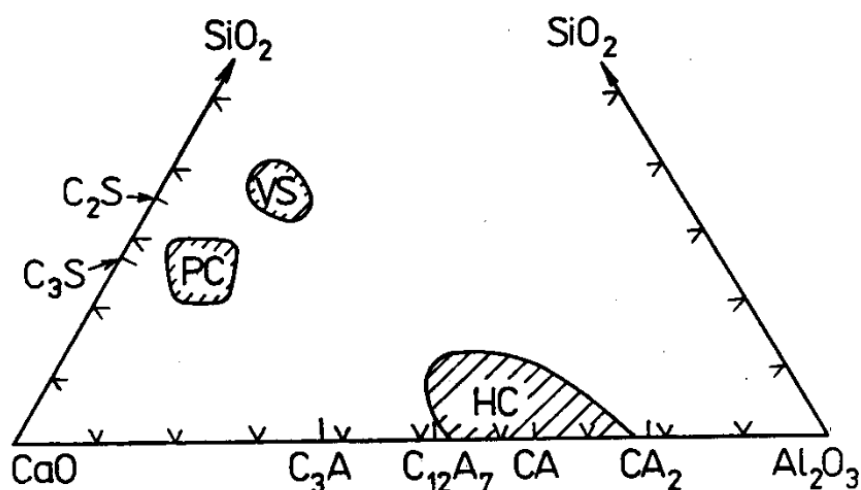
1.2.4 Rozdělení podle klasifikační teploty

Netvarové žárovzdorné výrobky lze rozřadit podle klasifikačních teplot. Klasifikační teplota je nejvyšší teplota, při které smrštění materiálu vystaveného této teplotě po stanovenou dobu ještě nepřekročí definovanou mez 1,5 % a pro tvarovatelné materiály 2 %. Klasifikační teplota se stanovuje na zkušebních tělesech připravených a vypálených podle ČSN EN ISO 1927-5. U hutných netvarových žárovzdorných výrobků existuje zařazení do 7 skupin odstupňovaných po 100 °C od 1 200 °C až do > 1 700 °C. Izolační netvarové žárovzdorné výrobky se zařadí do 10 skupin od 900 °C do > 1 700 °C. Klasifikační teplota se používá jako podklad k hodnocení použitelnosti žárovzdorných materiálů [10, 11].

1.3 Cement

Cement je hydraulické anorganické práškové pojivo (maltovina) s měrným povrchem větším než 200 m²·kg⁻¹. Smícháním s vodou tvoří tvarovatelnou suspenzi viskózního až plastického charakteru, která po určité době samovolně tuhne, následně tvrdne a vytváří materiál podobný kameni. Cement je složen ze slinutých rozemletých minerálních krystalických a sklovitých látek obsahujících jako aktivní složku především sloučeniny CaO s SiO₂, Al₂O₃ a Fe₂O₃. Podle chemického složení (převažující aktivní složky) se cementy rozdělují na křemičitanové (nej důležitější zástupce portlandský cement), hlinitanové a jiné (např. železitanové, chromitanové, silniční, přehradní, rozpínavé, barevné atd.). Celosvětově nejvýznamnějším cementem je portlandský cement. Hlinitanové cementy se oproti němu vyrábějí pouze v omezeném rozsahu a nacházejí uplatnění především při výrobě žárobetonů díky svému

vysokému obsahu Al_2O_3 . Složení těchto dvou druhů cementů odpovídá soustavě $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ s malým množstvím dalších minoritních složek. Jelikož obsah Fe_2O_3 bývá ve většině cementů nízký, tak je možné oblasti složení cementů přibližně znázornit ve tříložkovém systému $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ na obr. 2. Složení mimo uvedené oblasti vykazují pouze slabé nebo prakticky nevyužitelné pojivové vlastnosti. Slínkové minerály se zapisují ve zkrácené formě zápisu, kde CaO se zapisuje jako C, SiO_2 jako S, Al_2O_3 jako A, Fe_2O_3 jako F a H_2O jako H [6, 8, 11, 14].



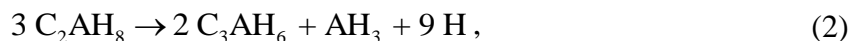
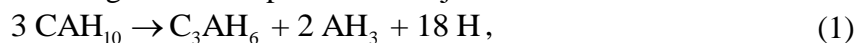
Obr. 2: Oblasti složení portlandského cementu (PC), bazické vysokopecní strusky (VS) a hlinitanového cementu (HC) v tříložkovém diagramu $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [6]

1.3.1 Hlinitanový cement

Hlinitanový cement obsahuje více než 35 % Al_2O_3 a je tvořen převážně z hlinitanů vápenatých (kalciumaluminátů). Slínek hlinitanového cementu se vyrábí tavením v elektrických pecích nebo slinováním (pálením) hlinitých a vápenatých látek (bauxitu a vápence), přičemž rozšířenější je tavící způsob. Náhradou bauxitu technickým Al_2O_3 a pálením s vápencem při teplotě 1 500 °C vzniká vysokohlinitanový cement žárovzdorný až do 1 750 °C, který je vhodný pro výrobu žárovzdorných hmot. Hlinitanový cement je tvořen především ze slínku hlinitanového cementu. Mimo něj může obsahovat pouze intenzifikátory mletí, jejichž obsah nesmí překročit 0,2 % hmotnosti cementu. Hlinitanový cement se skládá z jednotlivých malých částic jemně mletého hlinitanového slínku a ve svém složení je statisticky homogenní. Hlavním slínkovým minerálem hlinitanového cementu je kalciumaluminát CA. Vedle tohoto minerálu se nacházejí v menší míře i minerály CA_2 , C_{12}A_7 , C_2A , C_3A_5 , C_2AS , C_4AF , C_5A_3 , CS , C_2S a další křemičitany vápenohlinitoželezité [6, 8, 14–17].

Poněvadž hlavní součástí hlinitanového cementu je CA, tak jeho hydratací vznikají hlinité hydráty a nerozpustný hydroxid hlinitý bez uvolňování volného hydroxidu vápenatého (portlanditu). To má za následek, že beton z hlinitanového cementu má dobrou odolnost proti většině agresivních látek. Hydratace hlinitanového cementu začíná tvorbou metastabilních hexagonálních hydrátů CAH_{10} a C_2AH_8 , přičemž na typ vzniklých hydrátů má vliv vytvrzovací teplota. Při 5 °C se vytváří pouze CAH_{10} a při 20 °C vzniká CAH_{10} i C_2AH_8 .

Při 40 °C nebo průběhem času se přeměňují hydráty CAH_{10} (rovnice 1) a C_2AH_8 (rovnice 2) na stabilní kubický hydrát C_3AH_6 a gibbsit AH_3 podle následujících reakcí:



Tyto přeměny jsou nevyhnutelné a nevratné. Úplná přeměna při teplotě 20 °C může probíhat i několik let, avšak značně se urychluje vlivem vyšší teploty. Např. v případě udržování betonu při teplotě 80 °C se mohou stabilní hydráty vytvořit již v několika hodinách. Jelikož hydráty mají rozdílnou hustotu, tak je přeměna doprovázena zvýšením porozity. Pevnost po přeměně je tedy významně nižší než před přeměnou, a proto přechodná počáteční pevnost betonu z hlinitanového cementu může být vyšší než dlouhodobě trvalá pevnost. Z tohoto důvodu je zakázáno používat hlinitanový cement pro výrobu betonových nosných konstrukcí. Na rozdíl od portlandského cementu dosahuje hlinitanový cement vyšší počáteční pevnosti. Za 24 h má beton připravený z hlinitanového cementu až 70 % své konečné pevnosti. Vyžaduje ovšem větší množství vody. Hlinitanový cement je odolný v chemickém agresivním prostředí (síranové vody, mořská voda), avšak neodolává alkalickým roztokům. Také má odolnost proti zvýšeným a vysokým teplotám, čehož se využívá především v žárovzdorných aplikacích [6, 11, 14–18].

Hydrataci hlinitanového cementu může ovlivnit přítomnost CaO . V jeho přítomnosti se výrazně urychluje průběh tuhnutí, tvrdnutí se naopak zpomaluje a konečné pevnosti betonu se snižují. Z tohoto důvodu se provádí opatření k zajištění, že během přípravy betonu nedojde k přimíchání vápna ani portlandského cementu. Tyto směsi mohou být však cíleně použity např. při přípravě rychle tuhoucích záměsí. Další složkou ovlivňující hydrataci hlinitanového cementu je i mikromletý práškový Al_2O_3 . Hlavním hydratačním produktem po 3,5h hydrataci při teplotě 40 °C je C_3AH_6 . Zatímco při přidání práškového Al_2O_3 je hlavním hydrátem C_2AH_8 . Po vytvoření C_2AH_8 a AH_3 na částicích hlinitanového cementu se totiž C_2AH_8 pokrývá vrstvou Al_2O_3 a AH_3 . Tato vrstva zabraňuje proniknutí dostatečného množství vody, a tím tedy mikromletý Al_2O_3 inhibuje konverzi C_2AH_8 na C_3AH_6 [16, 19].

1.4 Žárobetony

Žárobetony jsou definovány jako netvarové směsi obsahující žárovzdorné kamenivo a pojivo (nebo několik pojiv). Tyto směsi jsou většinou dodávány v suchém stavu, používají se po přidavku a smísení s vodou nebo jinou kapalinou a zpracovávají se vibračním litím, litím bez vibrace (samotekoucí), pěchováním tyčí, nebo v případě potřeby i dusáním. Jejich vazba se vytváří a tvrdne bez zahřívání. Teplota použití žárobetonů závisí na zvoleném druhu kameniva a cementu [2, 10, 13].

Obyčejný beton s portlandským cementem nelze používat pro stavební konstrukce, které jsou vystaveny provozní teplotě nad 200 °C, protože trvalým účinkem této teploty dochází ke snížení pevnosti. Proto se pro konstrukce vystavené dlouhodobému působení vysokých teplot používají žárobetony. Žárobetony se v mnohém podobají obyčejným šterkovým betonům, ale v mnohém se také odlišují. Podmínky, kterým jsou žárobetony vystaveny, vyžadují větší pozornost při jejich přípravě i používání. K žárobetonům je potřeba přistupovat nejen jako ke stavebním materiálům, ale také jako ke keramickým, u kterých se klade důraz kromě vysoké pevnosti za studena i na pórovitost, nasákavost, odolnost proti deformaci v žáru

při zatížení, odolnost proti náhlým změnám teploty, na objemové změny při ohřevu, na žárovzdornost i na další vlastnosti staviva. Ne všechny typy žárobetonů (žárovzdorných betonů) však splňují podmínku žárovzdornosti 1 500 °C, ale i přesto se tímto názvem označují a odolávají vysokým teplotám. Aplikace žárobetonů nese řadu výhod. Opravy tepelných agregátů (pece, parní kotle, kouřové kanály, komíny apod.) se jejich použitím urychlují. Vydusávají se jimi přímo různé části pecní vyzdívk. Mohou být z nich připraveny monolitické vyzdívk. bez spár nebo prefabrikované konstrukce. Jelikož je žárobeton při prvotním ztvrdnutí nepálený materiál, tak konstrukční prvky z něho jsou levnější než obdobné prvky z kusových žárovzdorných staviv. To je dáno tím, že vypalování při výrobě žárovzdorných výrobků patří mezi nejpracnější a nejnákladnější operace. Tento krok tedy odpadá a je zajištěn při uvedení tepelných agregátů do provozu [20–22].

Podle tab. 2 se žárobetony dělí na běžné, ztekucené a chemicky vázané. Běžný žárobeton je hydraulicky vázaný a obsahuje cement, avšak bez použitých ztekucovadel. Běžný žárobeton může obsahovat 15–30 % cementu. Vyznačuje se jednoduchou přípravou žárobetonové směsi i instalací výsledného produktu. Vyšší množství cementu je však spojeno s nevyhnutelným odpařením velkého množství vody a tím i prodloužením doby uvedení do provozu. Cementy také zhoršují žárové vlastnosti žárobetonu vlivem přítomnosti CaO. Při celkovém množství CaO větším než 2,5 % dochází za vyšších teplot k reakci s Al_2O_3 a SiO_2 v kamenivu i matrixu. Vznikají fáze složením blízké sloučeninám CAS_2 (anortit) a C_2AS (gehlenit), které mají poměrně nízké teploty tání, čímž také snižují teplotu použití daného žárobetonu. Dalším nedostatkem běžných žárobetonů je poměrně vysoká pórovitost a pokles pevnosti ve středních teplotách, kdy dochází k rozrušení hydraulické vazby, zatímco ke vzniku keramické vazby ještě nedochází. Tyto žárobetony také není vhodné používat v korozním prostředí. V následujících typech žárobetonů je snaha tyto nedostatky omezit. Ztekucený žárobeton je hydraulicky vázaný, obsahuje cement, nejméně 2 % velmi jemných částic (menších než 1 μm) a nejméně jeden druh ztekucovadla. V tab. 3 jsou ztekucené žárobetony rozděleny podle obsahu cementu. U jednotlivých ztekucených žárobetonů je uvedeno množství obsaženého CaO a tomu přibližně odpovídající množství cementu. Ztekucovadla umožňují snížení množství vody, čímž se zvyšuje hutnost žárobetonových směsí i mechanické vlastnosti výsledného produktu, a umožňují i snížení množství cementu. Díky tomu mají tyto žárobetony vyšší odolnost proti korozi a vyšší otěrvzdornost než běžné žárobetony. Svou roli mají i mikropřísky, které spolu se ztekucovadly zajišťují tixotropní chování žárobetonových směsí. U bezcementových žárobetonů se vazba vytváří jinou hydraulicky tuhnoucí složkou (např. hydratující oxid hlinitý). Posledním typem žárobetonů je chemicky vázaný žárobeton, který obsahuje jedno nebo více chemických pojiv (uvedených v kapitole 1.2.1) způsobujících tvrdnutí. Tento žárobeton může obsahovat velmi malé množství znečišťujících oxidů a tím se dosahuje vyšší teploty použití. Jeho pevnost při středních teplotách neklesá. Mezi jeho nevýhody však patří zhoršení podmínek při jejich instalaci [5, 10, 13].

Tab. 3: Rozdělení ztekucených žárobetonů [10, 13]

Žárobeton	Množství CaO [%]	Přibližné množství cementu [%]
se středním obsahem cementu	> 2,5	> 8
s nízkým obsahem cementu	1,0–2,5	3–8
s velmi nízkým obsahem cementu	0,2–1,0	< 3
bez cementový	0–0,2	0

1.4.1 Kamenivo

Jako kameniva pro výrobu žárobetonů se používají položárovzdorné a žárovzdorné materiály, které jsou uměle připravené nebo i přírodní. Žárobetonové směsi jsou tvořeny z 60–90 % kamenivem v několika zrnitostních frakcích s obvyklou maximální velikostí zrn od 4 do 8 mm. U kameniv jsou kladeny značné nároky na kvalitu, zejména na jejich čistotu, žárovzdornost, pevnost a tvar zrna, granulometrické složení, kvalitu povrchu, reaktivitu s přísadami, roztažnost, změny modifikací atd. Podle druhů konečných výrobků se kameniva rozlišují pro hutné žárobetony (pálené lupky, tabulární a tavený korund atd.) a pro tepelně izolační žárobetony (expandovaný perlit, expandovaný vermikulit, kuličkový korund, liapor atd.). U kameniv hutných žárobetonů patří mezi základní požadavky vysoká hutnost a rozměrová stálost do předpokládané teploty použití nebo definované rozměrové změny. Od kameniv určených pro tepelně izolační žárobetony je vyžadována vysoká pórovitost, resp. nízká objemová hmotnost a také rozměrová stálost do předpokládané teploty použití [8, 10].

Při výrobě žárobetonových směsí se často využívá kombinace dvou nebo více druhů kameniv, čímž se dosahuje následujících cílů. Prvním cílem je kompenzace rozměrového chování při vysokých teplotách. To značí potlačení vlivu smršťování jednoho druhu kameniva přidáním jiného druhu s dodatečným nárůstem rozměrů (např. přidavek andalusitu do směsi na bázi lupkových kameniv). Dalším cílem je snížení modulu pružnosti a tím i zvýšení odolnosti proti náhlým změnám teploty žáromonolitu. Toho se dosahuje tzv. heterogenizací složení, při které se přidává kamenivo s odlišným koeficientem teplotní roztažnosti (např. přidavek chromové rudy nebo spinelu k magneziovému kamenivu). Posledním cílem je zvýšení odolnosti proti korozi žáromonolitů, což umožňuje přidavek jemných frakcí kameniva odolnějšího proti korozivnímu prostředí (např. přidavek spinelu do korundových žárobetonů) [10].

Pálené lupky

Pálené lupky se také označují jako pálené žárovzdorné jílové suroviny. Hutně pálené lupky se používají v hlinitokřemičitých žárobetonech s obsahem Al_2O_3 do přibližně 40 %. Jejich kvalita se hodnotí podle obsahu Al_2O_3 (skupiny s nejméně 35, 37, 39 a 41 % Al_2O_3), podle obsahu Fe_2O_3 (skupiny s maximálně 1,5; 2,0; 2,5 a 3,0 % Fe_2O_3) a podle zdánlivé pórovitosti (skupiny se zdánlivou pórovitostí 0–4, 5–9, 10–14 a 15–20 %). Rozměrovou stálost pálených lupků lze usoudit pouze z hodnot zdánlivé pórovitosti, případně objemové hmotnosti. Rozměrově nejstálejší jsou hutně vypálené lupky, a proto se pro žáromonolity používají lupky s maximální pórovitostí 9 %. Nejvyšší kvalitu mají vysoký obsah Al_2O_3 , nízký obsah Fe_2O_3 a nízkou pórovitost (vysokou objemovou hmotnost). Tyto druhy jsou rozměrově stálé do 1 400–1 500 °C. Lupky jsou páleny v šachtových nebo rotačních pecích. Lupky z rotačních

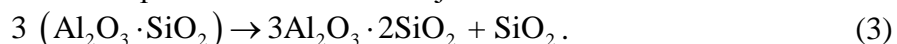
pecí jsou rozdílné v tom, že při krátkodobém výpalu nedochází k úplné přeměně na mullit. To má za následek, že při vysokých teplotách tyto lupky dodatečně narůstají, což způsobuje dokončení přeměny na mullit. Tato dodatečná objemová změna může být příznivá v případě sevření žáromonolitu v ocelovém plášti, kdy dojde k jeho dalšímu zhutnění [10].

Kaolinové kamenivo

Do hlinitokřemičitých žárobetonů je také možné použít hutné kaolinové ostřívo (kamenivo). Zhotovuje se výpalem předtvarovaného plaveného kaolinu na teplotu zajišťující vysoké zhutnění. Kaolinové kamenivo se od pálených lupků liší především nižším obsahem znečišťujících oxidů. Obsah Fe_2O_3 je u něho zpravidla pod 1 % [10].

Andalusit, sillimanit a kyanit

Andalusit, sillimanit a kyanit jsou minerály patřící do stejné skupiny. Mají stejné chemické složení $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, ale jinou krystalovou mřížku. U těchto minerálů probíhá při zahřívání fázová přeměna na mullit a SiO_2 doprovázená nárůstem objemu:



Při výrobě žárobetonu se používá především andalusit patřící mezi přírodní vysocehlinité suroviny. Andalusit je kompaktní hornina, která má obsah Al_2O_3 přibližně 60 % a nízký obsah tavících oxidů do 2 %. Jako kamenivo v žárobetonových směsích se používá bez předběžné tepelné úpravy. Jeho objemový nárůst (+3 až +6 obj. %) způsobený přeměnou na mullit (rovnice 3) totiž probíhá v širokém teplotním intervalu (1 270–1 500 °C) a tím nemá negativní dopad na kvalitu žáromonolitu. Lze ho použít jako minoritní složku ke kompenzaci dosmrštění v žárobetonech na bázi pálených lupků [10].

Sillimanit a kyanit se v žárobetonech používají zřídka. Jejich přeměna na mullit (rovnice 3) je totiž doprovázena značnými trvalými rozměrovými změnami v úzkém teplotním intervalu. U sillimanitu dosahuje rozměrová změna +7 až +8 obj. % v teplotním intervalu 1 500–1 550 °C a u kyanitu dosahuje změna +16 až +18 obj. % v intervalu 1 240–1 330 °C. Lze je použít pouze jako minoritní složku ke korekci dosmršťování základního kameniva. Kyanit lze použít jako kamenivo pouze po jeho kalcinaci, při které proběhne fázová přeměna [10].

Mullit

Mezi vysocehlinitá kameniva v žárobetonech patří také synteticky tavený nebo slinutý mullit. Vyrábí se obvykle z čistých kaolinitických surovin obohacených technickým Al_2O_3 v různých jakostech odstupňovaných podle obsahu Al_2O_3 až po produkty s obsahem vyšším, než kterému odpovídá molární poměr $3\text{Al}_2\text{O}_3 : 2\text{SiO}_2$ (71,8 % Al_2O_3). Syntetický mullit při nedokonalé přeměně obsahuje jako základní krystalickou fázi mullit a při množství Al_2O_3 nad 71,8 % obsahuje také korund [10].

Bauxit

Přírodní surovinou používanou jako kamenivo je kompaktní hornina nazývaná bauxit. Bauxit je tvořen hydráty hlinitými (hydrargylitem $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a diasporem $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) a dalšími minerály, které obsahují Al_2O_3 , SiO_2 , alkálie, oxidy železa a titanu. Pro žárovzdorné aplikace jsou vhodné pouze bauxity s nízkým obsahem železa (max. 3 % Fe_2O_3). Před použitím v žárovzdorných materiálech je však nutné bauxit vypálit na teplotu 1 400–1 600 °C a produkt

se označuje jako kalcinovaný bauxit. Výpalem dochází k dehydrataci, fázovým přeměnám na mullit a korund a nakonec ke slinování. Rozměrová stálost při použití je závislá na stupni fázových přeměn bauxitu při kalcinaci. Dokonalé přeměny a rozměrové stálosti produktu je dosaženo až po delší výdrži vypalovací teploty, a proto se nejlepší bauxity vypalují v komorových pecích. Kvalitní bauxity jsou s objemovou hmotností nad $3,4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a s obsahem Al_2O_3 kolem 90 %. U bauxitů je však poměrně vysoký obsah tavicích oxidů (do 3 % Fe_2O_3 , okolo 3 % TiO_2 a přibližně 0,5 % alkálií), z čehož vyplývá, že při vysokých teplotách vzniká velké množství tekuté fáze a bauxity z tohoto důvodu nemají vysoké termomechanické parametry [10].

Korundová kameniva

Mezi rozšířeně používaná patří korundová kameniva ve formě slinutého (tabulárního) a taveného korundu. Slinutý korund se též označuje jako tabulární díky tvaru krystalů $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Tabulární korund patří mezi kameniva vysoké jakosti s obsahem 99,4 % Al_2O_3 a pouze s obsahem znečišťujících oxidů 0,6 %. Jeho pórovitost je pod 5 % a objemová hmotnost nad $3,4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Tavený korund se používá ve dvou jakostních skupinách (bílý a hnědý korund). Bílý tavený korund má podobný obsah Al_2O_3 jako tabulární korund a má objemovou hmotnost nad $3,45 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Hnědý tavený korund má nižší obsah Al_2O_3 okolo 95 %, ale je dokonale slinutý s objemovou hmotností $3,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Jsou v něm také jako taviva přítomny hlavně SiO_2 , Fe_2O_3 a TiO_2 . Tabulární i tavený korund je k dispozici mletý a granulometricky tříděný v různých zrnitostních frakcích [10].

Ostatní kameniva

Další skupinou kameniv používaných v žárobetonech jsou bazická kameniva. Mezi ně patří slinutá a tavená magnézie, dolomie, spinel a olivín. Dále jsou používána také speciální kameniva jako je tavený křemen (nízký koeficient teplotní roztažnosti), cordierit (nízký koeficient teplotní roztažnosti), kalciumhexaaluminát (vysoká odolnost proti korozi alkáliemi a hliníkem) a karbid křemíku (vysoká pevnost, tvrdost i tepelná vodivost) [10].

1.4.2 Mikropřísady

Mikropřísady tvoří nejjemnější pevnou složku žárobetonových směsí. Jedná se obvykle o oxidické látky mikrometrové až nanometrové velikosti. Jejich použití umožňuje dosažení optimální zrnitosti směsi v nejjemnějších frakcích a zvýšení hutnosti. Také mohou vstupovat do chemických reakcí s některou složkou pojiva a dále reagovat při následném výpalu. V případě vyšších žárovzdorných vlastností mikropřísad než kameniva dochází ke zvyšování žárovzdornosti a únosnosti v žáru. Mikropřísady mají při zpracování směsí na žáromonolit rozhodujícím způsobem vliv na reologické chování hmot, tedy zpracovatelnost, a mají významný vliv i na vlastnosti výsledného produktu [8, 10].

Mikrosilika

Jako mikrosilika se označuje amorfní oxid křemičitý a jedná se o nejběžnější mikropřísadu. Mikrosilika vzniká jako vedlejší produkt a úlet při výrobě kovového křemíku redukčním tavením v elektrických obloukových pecích. Její měrný povrch je přibližně $20 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ a střední velikost částic pod $0,2 \mu\text{m}$. Mikrosilika se dodává v několika produktech s obsahem 78–99 % SiO_2 a 1–12 % průvodních oxidů, uhlíku, křemíku a karbidu křemíku. Průvodní složky mají

negativní vliv na reologické chování směsi i na termomechanické vlastnosti žáromonolitu díky vzájemným reakcím s dalšími složkami ve směsi, a proto se při výrobě žáromonolitů upřednostňuje čistá mikrosilika s obsahem přibližně 97,5 % SiO_2 . Přidáním mikrosiliky do žárobetonových hmot se výrazně zlepšuje zpracovatelnost vlivem submikrometrové velikosti částic, kulovému tvaru a dobré dispergovatelnosti částic. Mikrosilika má dobrou použitelnost ve směsích na výrobu ztekucených nízkocementových žárobetonů s hlinitokřemičitým kamenivem, přičemž její optimální množství se pohybuje kolem 5 %. Ovšem u korundových a korundospinelových nízkocementových žárobetonů má mikrosilika již v malém množství negativní vliv na termomechanické vlastnosti. Kombinace mikrosiliky s MgO a vodou může působit jako pojivo, které tvoří vazbu forsteritového typu [10].

Reaktivní oxidy hlinité

Reaktivní oxidy hlinité jsou mikromleté kalcinované oxidy hlinité o vysoké čistotě 99,8 % Al_2O_3 . Přípravují se desintegrací aglomerátů drobných krystalů korundu, a proto se tvar jednotlivých krystalů a stupeň jejich aglomerace výrazně liší od mikrosiliky. Jejich vliv na zpracovatelnost je také méně výrazný. Reaktivní oxidy hlinité jsou v různých zrnitostech o měrném povrchu $5\text{--}11 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ a o středních velikostech částic $0,2\text{--}5,0 \mu\text{m}$ jako monodisperzní nebo polydisperzní produkty. Jejich předností je vysoká reaktivita s dalšími složkami matrixu a uplatňují se především v korundových žárobetonech [10].

Vysokoteplotní popílký

Vysokoteplotní popílký vznikají spalováním uhlí při teplotách $1\ 200\text{--}1\ 700 \text{ }^\circ\text{C}$. Částice popílků vznikají tuhnutím taveniny, mají převážně kulovitý tvar a jsou složeny z amorfního SiO_2 , mullitu, křemene, minerálů železa a zbytků nespáleného uhlí. Podle obsahu světlé břidlice nebo tmavého pyritu ve spalovaném uhlí mají popílký šedou až černou barvu. Při výskytu uhličitanů v uhlí obsahují vzniklé popílký CaO, který je však vlivem vysoké teploty spalování málo reaktivní [23–25].

1.4.3 Ztekucovadla

Ztekucovadla (dispergační nebo deflokulační činidla, plastifikátory) jsou přísady zvyšující plastičnost a zlepšují zpracovatelnost vytvářených směsí. Jejich použití umožňuje ztekucení žárobetonových směsí při nízkém přídávku vody za dosažení maximální hustoty, pevnosti a zpracovatelnosti, čímž tedy pozitivně ovlivňují vlastnosti žáromonolitů. Podle účinku se ztekucovadla rozdělují na tři skupiny, které jsou uvedeny v tab. 4 a 5 i s příklady ztekucovadel používaných v žárobetonech [8, 10, 11].

První skupinou jsou ztekucovadla s elektrostatickým účinkem, do které patří polární ve vodě rozpustné sloučeniny (většinou anorganické). Jejich účinek je založen na elektrostatické stabilizaci soustavy tuhých částic rozptýlených ve vodním (polárním) prostředí. Sloučeniny těchto ztekucovadel adsorbováním na povrchu částic modifikují povrchový náboj, a tím odpudivou sílu mezi malými částicemi. Použití těchto ztekucovadel má určité omezení a je vhodné především pro zředěné soustavy s dispergovanou jednou tuhým fází. Tato podmínka u nízkocementových a bezcementových žárobetonů není splněna, protože je u nich snaha omezit množství záměsové vody a matrix často obsahuje i různé submikrometrické částice. I přesto se však stále používají pro jejich jednoduchost a lehkou dostupnost. Ve vícefázových

soustavách, kde různé tuhé částice mohou získat za daných podmínek (pH) náboj různého znaménka a velikosti, se ztekucení žárobetonů řeší kombinací několika ztekucovadel a přísad (úprava pH, regulátory tuhnutí). V žárobetonech mezi ztekucovadla fungující na tomto principu patří různé citráty a fosforečnany sodné, které jsou uvedeny v tab. 4. Tyto sloučeniny mohou být použity v širokém rozmezí pH od kyselé až po zásaditou oblast [10].

Do druhé skupiny patří ztekucovadla se sterickým efektem (tab. 5). Tyto ztekucovadla jsou tvořeny organickými polymery s dlouhými řetězci, které se adsorbují na povrch tuhých částic. Polymerní molekuly se pevně zakotvují na povrchu částic, jejich řetězce vystupují do okolního roztoku a zvětšují hydrodynamický objem částice. Tím se zabraňuje vzájemnému přiblížení částic a jejich následné koagulaci. Výhodou ztekucovadel se sterickým efektem v žárobetonech je účinnost i v soustavách s vysokou koncentrací tuhé fáze. Nejsou citlivá na dispergující prostředí a jejich použití je vhodné i pro dispergování vícesložkového matrixu [10].

Poslední skupinou jsou ztekucovadla s elektrosterickým účinkem (tab. 5), u kterých se kombinuje elektrostatický a sterický odpuzivý efekt. Jedná se o organické látky s dlouhými řetězci s polární skupinou na jednom konci a s nepolární skupinou na druhém. Z uvedených skupin ztekucovadel je pravděpodobně nejúčinnější a v žárobetonových směsích nacházejí i další použití jako zpomalovače tuhnutí. V porovnání s elektrostatickým ztekucovadlem mohou totiž molekuly sterického ztekucovadla udržovat částice cementu ve větší vzdálenosti, a tím zabránit překrytí krystalů hydratačních produktů. V některých případech však mohou způsobit až nežádoucí zpomalení tuhnutí i více než na 24 h. V praxi je tedy nutné upravovat složení matrixu směsí a vhodně volit i koncentraci přísad. V současné době existuje velký výběr různých komerčních ztekucovadel. U žárobetonových směsí závisí správná volba ztekucovadla na technických a technologických požadavcích i na způsobu a podmínkách instalace [10].

Tab. 4: Ztekucovadla s elektrostatickým účinkem [10]

Elektrostatický účinek	kyselina citronová	$\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$
	dihydrocitronan sodný	$\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_7$
	hydrocitronan sodný	$\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$
	citronan sodný	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$
	glukonan sodný	$\text{NaC}_6\text{H}_{11}\text{O}_7$
	hexametafosfát sodný	$(\text{NaPO}_3)_6$
	tripolyfosfát sodný	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
	pyrofosforečnan sodný	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$

Tab. 5: Ztekucovadla se sterickým a elektrosterickým účinkem [10]

Sterický a elektrosterický účinek	polyakryláty
	polymetakryláty
	polynaftalensulfonáty
	kondenzované produkty na bázi melaminu
	polyetylenamin
	polykarboxylátethery

1.4.4 Ostatní složky

Mezi další složky obsažené v žárobetonových směsích patří regulátory tuhnutí. Ty se používají k tomu, aby ovlhčené žárobetonové hmoty držely po dobu zpracování konstantní konzistenci a poté po krátké době zatuhly a nabyly potřebné manipulační pevnosti. Regulátory tuhnutí mohou účinkovat jako urychlovače tuhnutí, nebo zpomalovače tuhnutí. Tyto regulátory tuhnutí i ostatní přísady je potřeba velmi přesně dávkovat. Všechny uvedené typy žárobetonů mohou také obsahovat různé typy vláken. Náhodně rozptýlená kovová vlákna slouží ke zvýšení tahové pevnosti žáromonolitu a také odolnosti proti náhlým změnám teploty. Keramická (především oxidová) vlákna se používají k celkovému zvýšení pevnostních charakteristik a organická vlákna slouží ke snížení citlivosti při sušení. Do žárobetonových hmot mohou být také přidávány slinovací přísady. Ty mají zajistit slinování a průběh reakcí v oblasti středních teplot, kde mají zvýšit pevnost žárobetonů [8, 10].

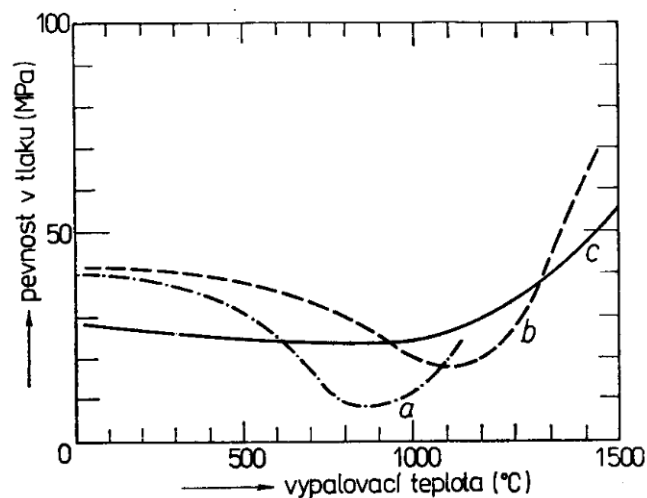
1.4.5 Žárobeton s hlinitanovým cementem

Jak již bylo zmíněno, pro zajištění zpevnění vyzdívek za normální teploty se používají hydraulická pojiva, a to zejména hlinitanový cement pro své vyšší žárové vlastnosti. Hlinitanový cement s vyšším obsahem Al_2O_3 lze obecně použít i za vyšší teploty. U žárobetonů s hlinitanovým cementem rozhoduje o teplotě použití i druh zvoleného žárovzdorného kameniva. Složení jednotlivých žárobetonů a teploty jejich použití jsou uvedeny na obr. 3. Číslo v názvu uvedených hlinitanových cementů Secar značí jejich obsah Al_2O_3 . Vytvořená vazba z hlinitanového cementu má také podržet pevnost žárobetonu při sušení a výpalu. Grafická závislost pevnosti v tlaku na vypalovací teplotě žárobetonů s různým pojivovým systémem je na obr. 4, kde lze pozorovat u žárobetonů s hydraulickou vazbou pokles pevnosti ve středních teplotách [1, 6, 21].

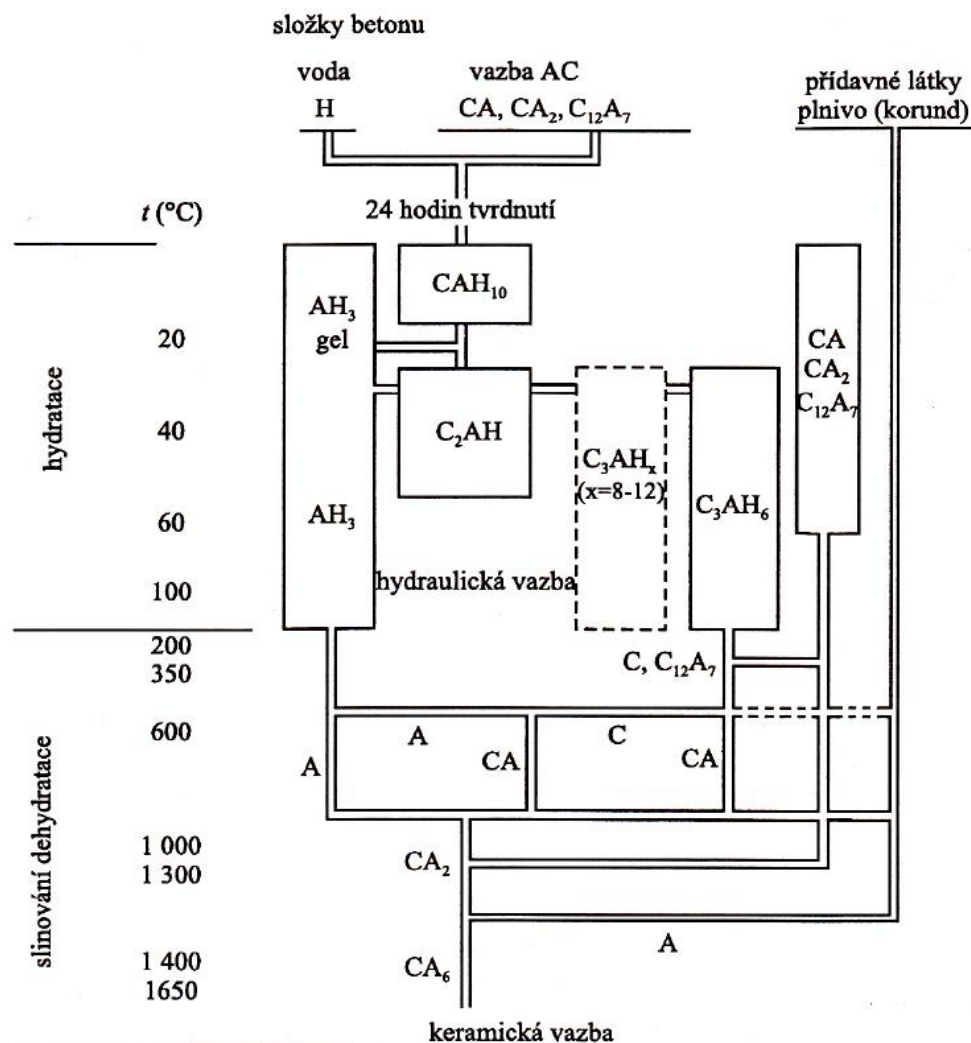
Schéma reakčního průběhu při hydrataci, dehydrataci a slinování žárobetonu s hlinitanovým cementem je na obr. 5. Ohřevem z teploty okolí na $100\text{ }^\circ\text{C}$ dochází k transformaci vazby z nestabilních hydrátů CAH_{10} a C_2AH_8 na stabilní hydráty C_3AH_6 a AH_3 a k současnému úniku vody. U cementů s fází CA_2 (cementy s vyšším obsahem Al_2O_3) část unikající vody hydratuje tuto fázi, vzniká více fáze AH_3 , která zhutňuje vzorek a zvyšuje kontakt mezi vytvořenými hydráty, čímž dochází ke zvýšení pevnosti. Při teplotě $110\text{ }^\circ\text{C}$ je hydratace dokončena a žárobeton je vysušen. Dalším ohřevem dochází k rozkladu C_3AH_6 a AH_3 za uvolňování vody a vzniku amorfních hydrátů. V této fázi se zvyšuje pórovitost a klesá mechanická pevnost vlivem rekrystalizace hydrátů a odstraňování nejprve fyzikálně vázané vody a poté i chemicky vázané vody. Tento proces trvá přibližně do teploty $800\text{ }^\circ\text{C}$. Poté začínají rekrystalizovat fáze C_{12}A_7 , CA a od $950\text{ }^\circ\text{C}$ také CA_2 . V rozmezí teplot $800\text{--}1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$ mají žárobetony nejvyšší pórovitost a nejnižší pevnost. Přidáním některých přísad a superplastifikátorů je možné snížit množství vody při zpracování žárobetonů. Díky tomu probíhá rekrystalizace pomaleji a uvolňuje se menší množství vody během zahřívání. To má za následek menší narušení struktury, a tedy i vyšší pevnost během výpalu. Při vyšších teplotách dochází v žárobetonech již ke slinování a k reakci pojiva s kamenivem. V případě korundu jako kameniva dochází jeho reakcí s CA ke vzniku CA_2 a od teploty $1\ 400\text{ }^\circ\text{C}$ ke tvorbě CA_6 . Při vzniku CA_2 nastává objemová expanze s nárůstem pórovitosti, která se ovšem dále kompenzuje vznikem keramické vazby (pokles pórovitosti a zvýšení pevnosti) [1, 10, 26–28].

kamenivo	cement	druh hlinitanového cementu	
		cement fondu	LAFARGE
křemičitý písek	500 °C	SECAR 50	
čedič, žula, trapp	800 °C	SECAR 51	
vysokopecní struska	800 °C	SECAR 70	
cihelná drť	1 000 °C	SECAR 71	
alag *	1 150 °C	SECAR 80	
šamotová drť s 35 % Al_2O_3	1 150 °C		
šamot 40/42 % Al_2O_3 lupek	1 250 °C		
	1 350 °C		
šamotová drť s obsahem 42/44 % Al_2O_3	1 300 °C		
	1 350 °C		
	1 450 °C		
šamot 42/44 % Al_2O_3 mlochit	1 300 °C		
	1 400 °C		
	1 500 °C		
silimanit bílý bauxit	1 350 °C		
	1 450 °C		
	1 550 °C		
hnědý elektro korund	1 400 °C		
	1 550 °C		
	1 650 °C		
bílý korund	1 750 °C		
	1 800 °C		
tabulární korund	1 900 °C		
	1 800 °C		
			2 000 °C

Obr. 3: Příklady složení žárobetonů (kamenivo, cement) vhodných pro uvedené teploty [1]



Obr. 4: Grafická závislost pevnosti v tlaku na vypalovací teplotě (a – portlandský cement, b – hlinitanový cement, c – fosfátové pojivo) [6]



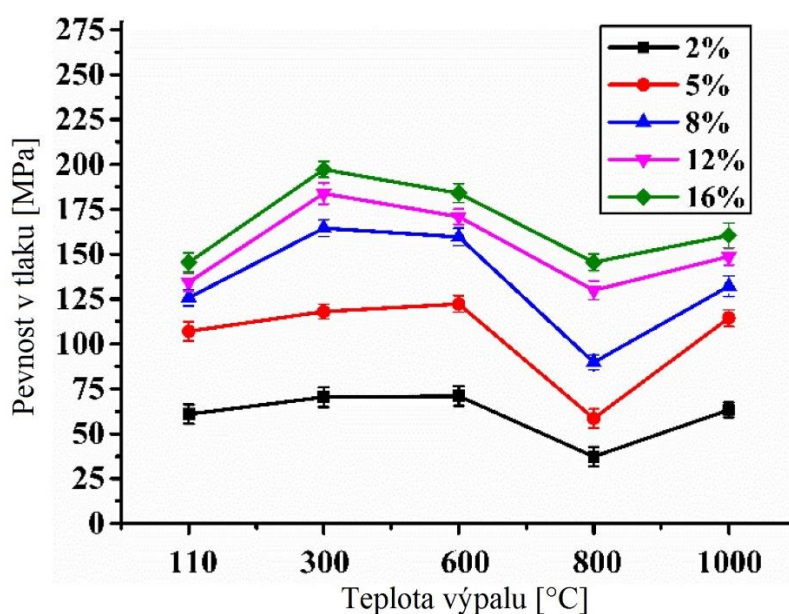
Obr. 5: Reakční průběh při hydrataci, dehydrataci a slinování žárobetonu s hydraulickou vazbou s hlinitanovým cementem (AC) [1]

Na pevnost žárobetonů po výpalu má také vliv množství použitého hlinitanového cementu. Na obr. 6 je grafická závislost pevností v tlaku žárobetonů s 2–16% množstvím hlinitanového cementu na teplotě výpalu. Podle této závislosti s rostoucím množstvím hlinitanového cementu roste i pevnost v tlaku výsledného žárobetonu. To je dáno tím, že při vyšším obsahu cementu je více prodloužená a rozšířená struktura sítě, která je tvořena produkty rozkladu C_3AH_6 a AH_3 zachovaných při všech teplotách. Na obr. 7 je uvedena závislost pevnosti v tlaku žárobetonu s 4% obsahem hlinitanového cementu na teplotě výpalu, na které je možné pozorovat 2 poklesy pevnosti. První pokles pevnosti je způsoben rozkladem hydratačních produktů C_3AH_6 a AH_3 při teplotě přibližně 261 °C podle rovnic:

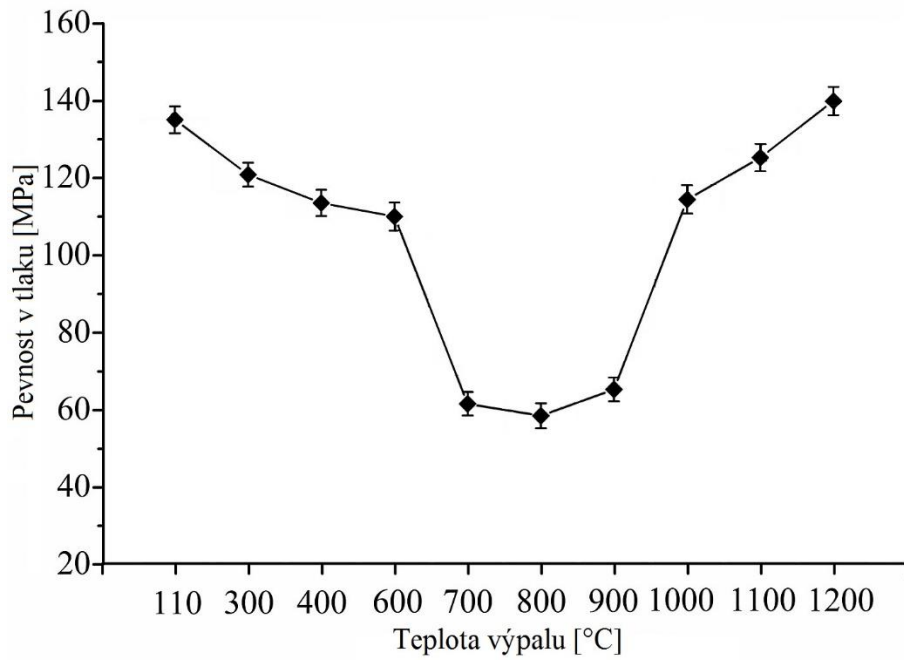


Druhý významnější pokles pevnosti při teplotě asi 700 °C je připisován rozpadu $AlO(OH)$ na amorfní Al_2O_3 a vodu. K následnému zvyšování pevnosti při 1 000 °C přispívá slinování mezi prekurzory C_3AH_6 a AH_3 a aglomerace nanočástic prekurzoru AH_3 . Od pevnostního minima při 800 °C pevnost při vyšších teplotách roste a je omezena typem kameniva, přičemž při použití korundového kameniva pevnost roste minimálně do teploty 1 500 °C [29–31].

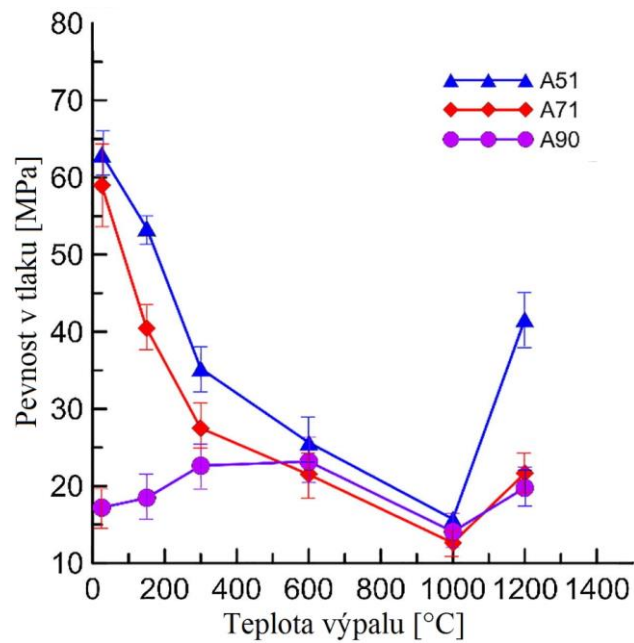
Během hydratace hlinitanového cementu vzniká různé množství fází AH_3 , CAH_{10} , C_2AH_8 a C_3AH_6 , které je závislé na různých faktorech jako vytvrzovací teplotě, množství vody, přítomnosti nečistot v roztoku hlinitanu a kamenivech a také na poměru CaO/Al_2O_3 . S rostoucím množstvím Al_2O_3 v hlinitanovém cementu klesá množství CaO . Na obr. 8 je grafická závislost pevnosti v tlaku žárobetonů s různým množstvím Al_2O_3 na teplotě výpalu. Tyto žárobetony mají celkové množství Al_2O_3 v cementu i kamenivu 51, 71 a 90 %. Uvedené žárobetony mají v průběhu výpalu podobné mineralogické složení lišící se intenzitou v důsledku rozdílného složení, což ovlivňuje mechanickou odezvu. Podle uvedené závislosti vyšší pevnosti dosahuje žárobeton s vyšším poměrem CaO/Al_2O_3 (tedy s nižším množstvím Al_2O_3). U žárobetonů s 51 a 71% obsahem Al_2O_3 dochází k výraznému poklesu pevnosti během výpalu, kdežto žárobeton s 90% obsahem Al_2O_3 vykazuje stabilnější mechanické chování. Od teploty 1 000 °C, kdy začíná i proces slinování, má pozitivní vliv na zvýšení pevnosti tvorba fáze CA_2 , která je více výrazná u žárobetonů s nižším obsahem Al_2O_3 [32–34].



Obr. 6: Grafická závislost pevnosti v tlaku žárobetonů s různým množstvím hlinitanového cementu na teplotě výpalu [29]



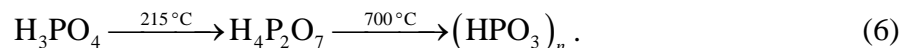
Obr. 7: Grafická závislost pevnosti v tlaku žárobetonu s 4% množstvím hlinitanového cementu na teplotě výpalu [31]



Obr. 8: Grafická závislost pevnosti v tlaku žárobetonů s různým množstvím Al_2O_3 na teplotě výpalu [34]

1.5 Chemicky vázaná fosfátová keramika

Chemicky vázaná fosfátová keramika je materiál pojený za pokojové nebo mírně zvýšené teploty fosfátovou vazbou a výpalem získává vlastnosti keramického materiálu. Fosfátová pojiva patří do skupiny pojiv zásada-kyselina. Jejich základem je fosfátová vazba, která je založena na schopnosti kyseliny fosforečné vytvářet polymerní sloučeniny (polyfosfáty) podle rovnice 6 [35, 36]:

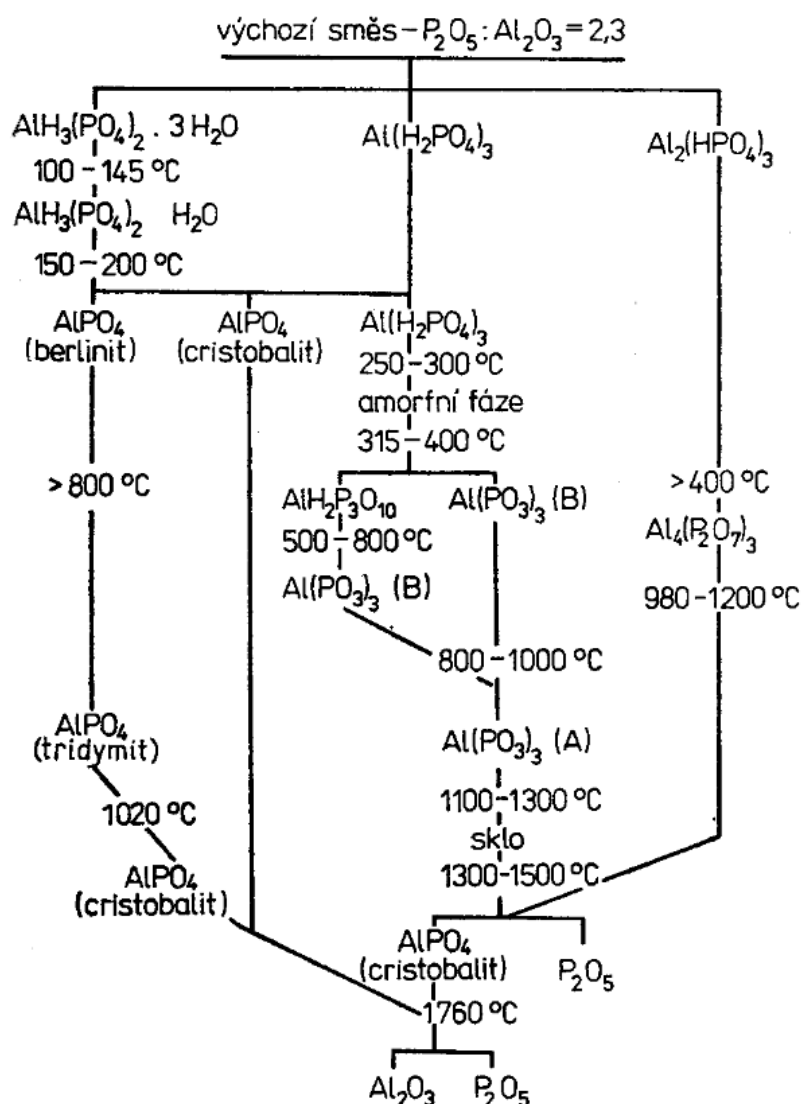


Takto mohou být při vyšších teplotách přetvářeny i soli kyseliny fosforečné. Fosforečnany vyvářejí řadu polymerních typů, jako jsou polymerní dehydratované fosforečnany tvořící cyklické sloučeniny $(\text{MePO}_3)_n$ a lineární polymerní polyfosforečnany $(\text{MeH}_2\text{P}_n\text{O}_3)_{n+1}$ [35, 36].

Pojivových vlastností může být dosaženo reakcí „in situ“ mezi vhodným oxidem a kyselinou fosforečnou, reakcí fosforečnanu a kyseliny fosforečné, použitím kapalného fosfátového pojiva (směs fosforečnanu a kyseliny fosforečné), nebo přidáním suchých fosforečnanů. Ve všech těchto případech je zpevnění dáno tvorbou hydrogenfosforečnanů. Vhodné oxidy lze podle charakteru reakce rozdělit do několika skupin. První skupinou jsou oxidy, jejichž pojivové vlastnosti s kyselinou se projevují teprve po zahřátí na teplotu 100–400 °C. Mezi tyto oxidy patří SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , MnO_2 . Další skupinou jsou oxidy dosahující pojivových vlastností s kyselinou za normální teploty, a to Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , FeO , CuO a oxidy vypálené na 1 000 °C jako ZnO , MgO a CdO . Do skupiny oxidů, které s kyselinou fosforečnou reagují bouřlivě, zase patří CaO , SrO , BaO a MnO . Záměnou oxidů za fosforečnany je možné vysokou reaktivitu systému snížit. U fosfátových pojiv je významné chování produktů tuhnutí za vyšších teplot, kdy dosažená pevnost zůstává zachována. To je rozdíl oproti většině anorganických pojiv, které se za vyšších teplot rozkládají a dochází ke snížení pojivového účinku. Zachování pevnosti u fosfátových pojiv je dáno postupnou dehydratací a na ni navazující krystalizací dehydratovaných vysokoteplotních produktů, které funkci pojiva plynule přejímají. Z tohoto důvodu fosfátová pojiva nacházejí uplatnění v žárovzdorných aplikacích. Ve výrobě žárovzdorných materiálů mají význam především fosfátová pojiva na bázi žárovzdorných oxidů Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 , MgO a ZrO_2 . Reakce těchto oxidů s kyselinou fosforečnou probíhá přibližně při teplotě 200 °C za současného zpevnění materiálu, přičemž reakční produkty zachovávají stálost i za vysokých teplot [6, 35, 37].

Mezi nejvýznamnější fosfátová pojiva ovšem patří pojiva na bázi Al_2O_3 . Hlinitofosfátová vazba je tvořena solemi, které vznikají reakcí hlinitých látek a H_3PO_4 , přičemž H_3PO_4 nejdříve reaguje s alkáliemi, a až poté s Al_2O_3 . Složení této vazby je dáno nejen poměrem jednotlivých složek, ale také fyzikálními podmínkami. Ve směsi Al_2O_3 a H_3PO_4 se kolem částic Al_2O_3 vytváří vrstva fosforečnanu hlinitého, který má funkci pojiva. Tato směs zůstává dlouhou dobu plastická a jejího tuhnutí je dosaženo při zahřátí. Jako pojivo pro hmoty a malty tuhnoucí za normální teploty se používají roztoky hydrogenfosforečnanu a dihydrogenfosforečnanu hlinitého, které jsou připravovány z Al_2O_3 a H_3PO_4 . Dále při použití hydroxidu hlinitého ve směsi s H_3PO_4 a žárovzdorným jílem dochází ke zpevnění při teplotě 100–300 °C. Pojivovou složkou v této směsi je vznikající amorfni dihydrogenfosforečnan hlinitý. Vhodný pojivový systém je také získán smísením 48% H_3PO_4 a práškového hydroxidu hlinitého před přidáním do žárobetonové směsi. Doba tuhnutí takového žárobetonu je při 30 °C 4 h. Žárovzdornost fosfátové vazby je

dána molárním poměrem $P_2O_5 : Al_2O_3$. Při poměru 0,5–1,54 vzniká $AlPO_4$ s žárovzdorností přibližně 2 050 °C. Ovšem s rostoucím obsahem P_2O_5 dochází k tvorbě produktů s nižší žárovzdorností. Na obr. 9 je uvedeno schéma teplotních fázových přeměn směsi H_3PO_4 a Al_2O_3 , jejíž složení odpovídá molárnímu poměru $P_2O_5 : Al_2O_3 = 2,3$. V této směsi tedy vzniká za normální teploty jako hlavní fáze hydratovaný fosforečnan $AlH_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$, který se zahřátím rozkládá na berlinitovou a cristobalitovou formu $AlPO_4$ a variscit $Al(H_2PO_4)_3$. Berlinit je izomorfní k SiO_2 a jeho teplotní přeměny odpovídají přeměnám na tridymit a cristobalit. Variscit má silně hygroskopické vlastnosti a při teplotě nad 300 °C přechází na amorfni fázi. V teplotním rozsahu 500–800 °C je ukončena dehydratace fosforečnanů. Nad teplotou 1 100 °C dochází ke vzniku skla, jehož složení odpovídá metafosforečnanu $Al(PO_3)_3$. To se dále při teplotě 1 300 °C začíná rozkládat na $AlPO_4$ a na P_2O_5 , který se vypařuje. Stabilita $AlPO_4$ je zachována nejméně do 1 750 °C, a poté se rozkládá na Al_2O_3 a těkající P_2O_5 [6, 8, 35, 36, 38].



Obr. 9: Schéma fázových přeměn směsi H_3PO_4 a Al_2O_3 v molárním poměru $P_2O_5 : Al_2O_3 = 2,3$ [6]

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Použité suroviny a přístroje

2.1.1 Suroviny

Andalusit, 5 μm

Hlinitanový cement Secar 71 (Kerneos)

Hydrát hlinitý ALOLT 01, frakce 40–80 μm

Kalcinovaný bauxit, 0–4 mm a 25 μm

Kaolin Sedlec Ia (Sedlecký kaolin a.s.)

Kyanit, mletý

Kyselina fosforečná 75% a 85%

Lupek A 111VHR (České lupkové závody a.s.) 0–0,1 mm

Metakaolin I-META 4 (Sedlecký kaolin a.s.)

Mikromletý oxid hlinitý NABALOX NO 315 (Nabaltec), 3 μm

Mikrosilika bílá

Mikrosilika šedá Elkem Grade 920U (Elkem Silicon Materials), 1,98 μm

Oxid hořečnatý

Oxid vápenatý

Srážená silika (Grace Davison VP4)

Superplastifikátor CHRYSOFLUID Optima 100 (CHRYSO Chemie s.r.o.)

Superplastifikátor CHRYSOFLUID Premia 300 (CHRYSO Chemie s.r.o.)

Superplastifikátor CHRYSOPLAST 461 (CHRYSO Chemie s.r.o.)

Šamotové kamenivo Mulcoa 45, frakce 0–1, 1–3 a 3–6 mm

Tabulární korund, 20 μm

Tavený korund, 4,5 μm

Vysokoteplotní popílek Tušimice I (ČEZ Energetické produkty s.r.o.)

2.1.2 Přístroje

Elektrické komorové pece CLASIC a LAC Ht40 AL

Hydraulický lis DESTTEST 3310 COMPACT A (BetonSystem)

Laboratorní sušárna DRY-Line (VWR)

Planetový mísič Artisan (Kitchenaid)

Rentgenový difraktometr Empyrean (Panalytical)

Střásací stolek

Termický analyzátor SETARAM 92-16

Vibrační mlýn HK 40 (HK laboratory equipment)

Vibrační stůl

2.2 Složení žárobetonových směsí

Návrh žárobetonové směsi vycházel z komerčně vyráběného chemicky vázaného žárobetonu od společnosti Průmyslová keramika, spol. s r. o. Do základní žárobetonové směsi byly zvoleny tyto suroviny: šamotové kamenivo Mulcoa 45 o zrnitostních frakcích 3–6, 1–3 a 0–1 mm, pálený lupek o zrnitostní frakci 0–0,1 mm a mikromletý oxid hlinitý o střední velikosti částic 3 μm . Tyto suroviny byly v žárobetonové směsi obsaženy v hmotnostním poměru 5 : 4 : 5 : 3 : 2. K této směsi se také přidával pojivový systém tvořený 3–5 % hlinitanového cementu Secar 71 a 13–15 % zředěné 55,2% H_3PO_4 (viz kapitola 2.3). U některých vzorků byly přidávány i další příměsi v max. množství 4 %. Hmotnostní podíl cementu, H_3PO_4 a dalších příměsí byl u vzorků pevně daný a ve zbylém podílu byly použity složky základní žárobetonové směsi v poměru uvedeném výše. Jako příklad složení žárobetonu je uvedeno složení vzorku č. 2 a 6 v tab. 6.

Nejprve byly připraveny vzorky č. 1–5 s různým množstvím hlinitanového cementu a H_3PO_4 uvedeným v tab. 7. Z těchto vzorků bylo vybráno složení č. 2, na základě kterého byly připraveny vzorky č. 6–20 s obsahem 4 % přidaných příměsí uvedených v tab. 8. Vzorky, které nebylo možné připravit, byly připraveny znovu s nižším obsahem příměsí (tab. 9) jako vzorky č. 21–24. Vzorky č. 25–27 měly složení stejné jako vzorek č. 2 a vzorky č. 28–30 jako vzorek č. 3. Na rozdíl od vzorků č. 2 a 3 byl u vzorků č. 25–30 navíc přidán do záměsové kapaliny plastifikátor (podle tab. 10) v množství, které odpovídalo 1 % hmotnosti použitého cementu. V tab. 11 je uvedeno mineralogické složení krystalických fází kameniva Mulcoa 45 a lupku.

Tab. 6: Složení žárobetonu č. 2 a 6

Surovina	Množství [%]	
	Vzorek č. 2	Vzorek č. 6
Mulcoa 45, 3–6 mm	21,32	20,26
Mulcoa 45, 1–3 mm	17,05	16,21
Mulcoa 45, 0–1 mm	21,32	20,26
Lupek, 0–0,1 mm	12,79	12,16
Oxid hlinitý, 3 μm	8,53	8,11
Příměs	–	4
Secar 71	4	4
55,2% H_3PO_4	15	15

Tab. 7: Obsah hlinitanového cementu a zředěné kyseliny fosforečné ve vzorcích

Vzorek č.	Secar 71 [%]	55,2% H_3PO_4 [%]
1	4,5	15
2	4	15
3	4,5	14
4	4	14
5	3	13

Tab. 8: Použité příměsi ve vzorcích

Vzorek č.	Příměs	Vzorek č.	Příměs
6	andalusit	14	bílá mikrosilika
7	kyanit	15	šedá mikrosilika
8	kalcinovaný bauxit	16	kaolin
9	kalcinovaný bauxit mletý	17	metakaolin
10	tabulární korund	18	CaO
11	tavený korund	19	MgO
12	hydrát hlinitý	20	srážená silika
13	vysokoteplotní popílek		

Tab. 9: Snížené množství daných příměsí u vzorků č. 21–24

Vzorek č.	Příměs	Množství [%]
21	CaO	0,5
22	CaO	1
23	MgO	0,5
24	MgO	1

Tab. 10: Plastifikátory použité ve vzorcích č. 26–31

Plastifikátor	Typ báze	Vzorek č.	Vzorek č.
CHRYSOFLUID Optima 100	polyfosfonát	25	28
CHRYSOFLUID Premia 300	polykarboxylát	26	29
CHRYSOPLAST 461	lignosulfonát	27	30

Tab. 11: Mineralogické složení krystalických fází kameniva Mulcoa 45 a páleného lupku

Mineralogická fáze	Mulcoa 45	Pálený lupek
	Množství [%]	Množství [%]
Mullit	77	59
Křemen	5	30
Cristobalit	15	9
Rutil	1	1
Korund	2	–
Anatas	–	1

2.3 Příprava a analýza zkušebních těles

Zkušební tělesa byla připravována následujícím způsobem. Celková hmotnost záměsi (pro 3 zkušební tělesa) byla 2,1 kg. Jednotlivé suché pevné složky žárobetonové směsi byly naváženy, promíseny a vloženy do mísy planetového mísiče, kde byly při rychlostním stupni 1 promíchávány po dobu 30 s. Jako záměsová kapalina byla použita 55,2% H_3PO_4 (odpovídající množství 40 % P_2O_5), která byla připravena naředěním 75% nebo 85% H_3PO_4 . V připravené žárobetonové směsi byla vytvořena nálevkovitá prohlubeň, do které bylo přilito odpovídající množství 55,2% H_3PO_4 . Směs byla míchána při rychlostním stupni 1 po dobu 90 s. Poté byla ulpělá směs setřena ze stěn i dna míchací nádoby stěrkou a dále bylo provedeno míchání při rychlostním stupni 2 po dobu 90 s. Následně byla stanovena konzistence vibračního žárobetonu metodou sednutí na střešacím stolku podle normy ČSN EN ISO 1927-4. Konzistence byla zaznamenána jako hodnota sednutí, která byla vypočtena z aritmetického průměru dvou kolmých průměrů rozteklého vzorku. Připraveným žárobetonem byla naplněna vymazaná ocelová forma pro 3 zkušební tělesa o rozměrech $(40 \times 40 \times 160) \text{ mm}^3$. Bylo provedeno zhutnění na vibračním stole po dobu 2 min. Naplněná forma byla uložena po dobu 24 h v uzavíratelném pytlí. Po uplynutí této doby byla zkušební tělesa odformována a sušena v sušárně při $110 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 24 h. Poté byla zkušební tělesa vypálena v komorové peci. Výpal byl proveden rychlostí $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ na požadovanou teplotu s následnou izotermní výdrží po dobu 5 h. Rychlost chlazení nebyla definována. Zkušební tělesa byla z pece vytažena při teplotě $100\text{--}150 \text{ }^\circ\text{C}$ a na laboratorní teplotu byla ochlazená samovolně. Celková příprava jedné sady vzorků tedy trvala 4 pracovní dny. Příklad vzhledu zkušebních těles po odformování a po výpalu je uveden na obr. 10.

Pro pozorování změn pevností žárobetonů ve střední oblasti teplot byla zvolena teplota $1\ 000 \text{ }^\circ\text{C}$. Požadovaná teplota výpalu u vzorků č. 1–31 byla tedy $1\ 000 \text{ }^\circ\text{C}$. Vzorky č. 2, 6, 15 a 17 byly kromě této teploty vypáleny i na teploty 200, 400, 600, 800, 900, $1\ 100 \text{ }^\circ\text{C}$. U zkušebních těles byla změřena pevnost v tlaku a v tahu za ohybu po výpalu. U vzorků č. 2, 6, 15 a 17 vypálených na různé teploty byl po změření pevnosti v tlaku z každého zkušebního tělesa odebrán vzorek, který byl ve vibračním mlýně rozemlet. Získaný prášek byl analyzován pomocí rentgenové difrakční analýzy (XRD). U vzorku č. 2 byla také ve vibračním mlýně rozemleta část nevypáleného zkušebního tělesa a získaný prášek byl analyzován pomocí simultánní diferencní termické analýzy (DTA) a termogravimetrie (TG).

Pro pozorování vlivu doby a způsobu uložení byly vzorky č. 2 a 25 znovu připraveny. První sada vzorků byla vypálena na $1\ 000 \text{ }^\circ\text{C}$ výše popsaným způsobem, a poté byla část vzorků uložena do fólie, část do vlhkostní komory a část byla ponechána v laboratorních podmínkách na vzduchu. Vzorky byly tímto způsobem uloženy 75 dní, a poté byla změřena jejich pevnost. Druhá sada vzorků byla stejným způsobem uložena ihned po odformování také na 75 dní. Poté byly vzorky vysušeny, vypáleny na $1\ 000 \text{ }^\circ\text{C}$ a byla změřena jejich pevnost.

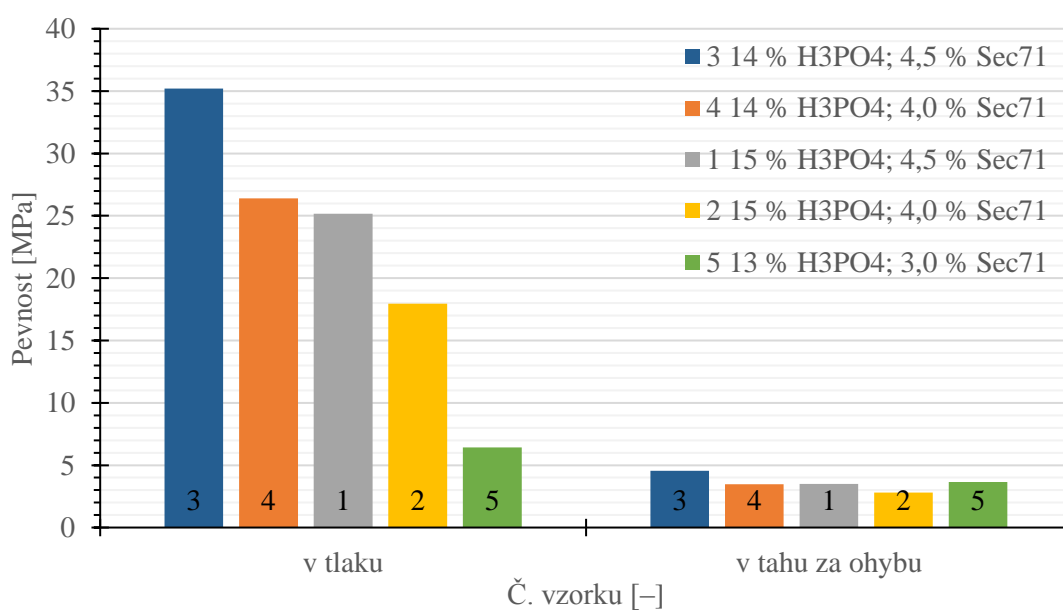


Obr. 10: Vzorke žárobetonů po odformování (horní řada) a po výpalu (spodní řada)

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Vliv množství hlinitanového cementu a kyseliny fosforečné na pevnost

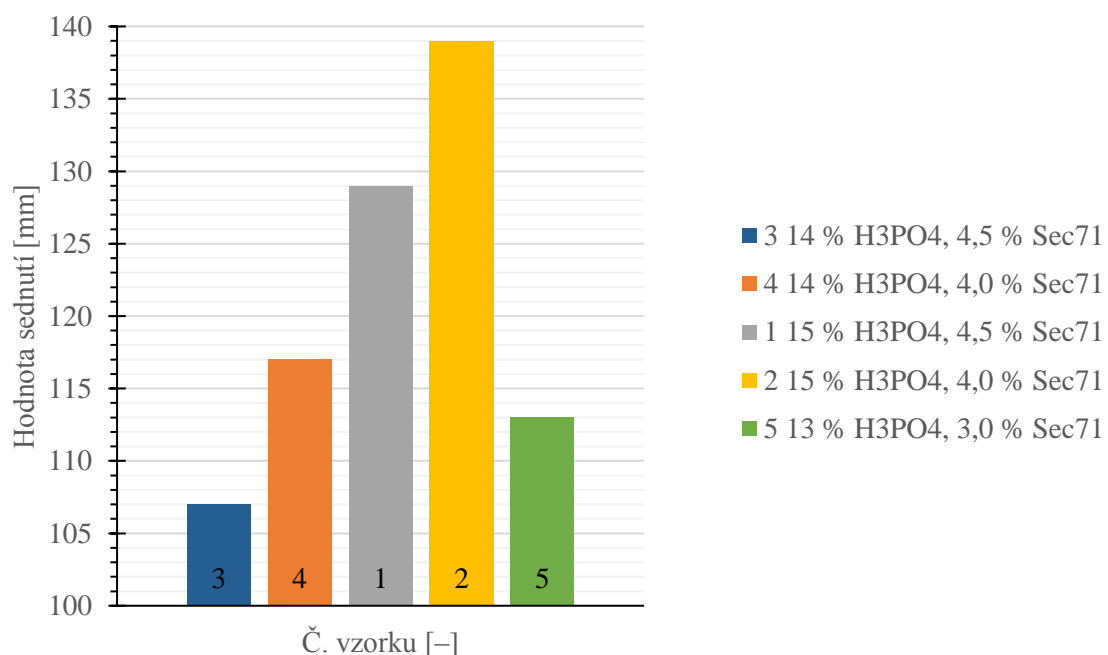
Prvním cílem práce bylo připravit žárobetony založené na kombinaci hlinitanového cementu a kyseliny fosforečné, určit vliv množství těchto komponent na pevnost a zvolit vhodnou směs pro následující sledování změn pevností. Byly připraveny vzorky žárobetonů s různým množstvím hlinitanového cementu a kyseliny fosforečné podle složení v tab. 7, které byly vypáleny na teplotu 1 000 °C. U vzorků byly změřeny pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu po výpalu a výsledky tohoto měření jsou uvedeny na obr. 11. Nejvyšší pevnosti v tlaku 35,2 MPa dosáhl vzorek č. 3 s 14% množstvím kyseliny fosforečné a 4,5 % hlinitanového cementu. Vzorek č. 4 se stejným množstvím kyseliny a nižším množstvím cementu (4 %) měl nižší pevnost 26,4 MPa. U vzorku č. 1 bylo naopak ponecháno stejné množství (4,5 %) cementu a množství kyseliny bylo zvýšeno na 15 %. Tento vzorek měl pevnost v tlaku 25,2 MPa, což je také nižší hodnota než u nejpevnějšího vzorku č. 3, avšak je podobná hodnotě vzorku č. 4. Při zvýšení obsahu kyseliny na 15 % a zároveň snížení obsahu cementu na 4 % byla pevnost v tlaku u vzorku č. 2 18,0 MPa, což odpovídá polovině pevnosti vzorku č. 3. U vzorku č. 5 bylo množství cementu i kyseliny sníženo na 3 a 13 %. Množství cementu bylo však příliš nízké, což se projevilo na nedostatečném zatuhnutí po 24 h. Po odformování se zkušební tělesa tohoto vzorku deformovala. Pevnost v tlaku vzorku byla 6,4 MPa. Z naměřených výsledků tedy vyplývá, že s vyšším obsahem cementu pevnost v tlaku roste a že s vyšším obsahem kyseliny fosforečné pevnost v tlaku klesá. Pokles pevnosti v tlaku při vyšším obsahu kyseliny fosforečné je možné vysvětlit tím, že při vyšším množství kyseliny žárobeton obsahuje i vyšší množství záměsové vody, jejíž vyšší množství všeobecně u betonů snižuje pevnost. Pevnost v tahu za ohybu u žárobetonů je výrazně nižší než pevnost v tlaku. Hodnoty pevností v tahu za ohybu u vzorků č. 1–4 měly obdobný trend poklesu jako u pevností v tlaku. Vzorek č. 3 měl pevnost v tahu za ohybu 4,6 MPa, vzorky č. 4 a 1 měly stejnou hodnotu 3,5 MPa a vzorek č. 2 měl nejnižší pevnost 2,8 MPa. Překvapivě vzorek č. 5, který měl nejnižší pevnost v tlaku a jehož zkušební tělesa byla zdeformována, měl pevnost v tahu za ohybu 3,7 MPa.



Obr. 11: Pevnost v tlaku a v tahu za ohybu vzorků č 1–5

Kromě pevností byla u žárobetonů sledována i konzistence po smísení žárobetonové směsí s kyselinou fosforečnou. Konzistence žárobetonu byla stanovena metodou sednutí na střešacím stolku podle ČSN EN ISO 1927-4 a jejím výstupem byla hodnota sednutí (aritmetický průměr kolmých průměrů kužele). Vyšší hodnota sednutí odpovídá lepší zpracovatelnosti, přičemž je zajištěna lepší zhutnitelnost, plastičnost a pohyblivost. Hodnoty sednutí jednotlivých záměsí jsou uvedeny na obr. 12. Vzorek č. 3 s 14 % kyseliny fosforečné a 4,5 % hlinitanového cementu měl velmi nízkou hodnotu sednutí 107 mm. Vzorek č. 4 se stejným 14% množstvím kyseliny a nižším 4% množstvím cementu měl hodnotu sednutí vyšší, a to 117 mm. Při 4,5% obsahu cementu a vyšším 15% obsahu měl vzorek č. 1 ještě vyšší hodnotu sednutí 129 mm. Nejvyšší hodnotu sednutí 139 mm měl vzorek č. 2 s 15 % kyseliny a 4 % cementu. U vzorku č. 5 s 13% obsahem kyseliny a 3% obsahem cementu byla hodnota sednutí 113 mm. Tato hodnota byla nižší než u vzorků č. 1, 2 a 4 (vyšší obsah kyseliny), ale byla vyšší než hodnota sednutí u vzorku č. 3. Ten měl sice také vyšší obsah kyseliny, ale s více rozdílným obsahem cementu oproti vzorku č. 5. Z vynesných dat je patrné, že s rostoucím množstvím záměsové kapaliny a klesajícím množstvím cementu hodnota sednutí rostla a s ní se zlepšovala i zpracovatelnost uvedených žárobetonů.

Porovnáním pevnosti v tlaku (obr. 11) a hodnot sednutí (obr. 12) bylo zjištěno, že vzorky s nižší hodnotou sednutí mají vyšší pevnosti. Vzorky č. 3 a 4, které měly nejvyšší pevnosti, se však obtížně zpracovávaly. I přes nižší pevnost byla pro přípravu následujících vzorků zvolena záměs č. 2, a to především díky nejvyšší hodnotě sednutí, a tedy i nejlepší zpracovatelnosti. Tato záměs byla vybrána, aby v případě přidání příměsí, které mohou snížit hodnotu sednutí, měl žárobeton stále vyhovující zpracovatelnost. U žárobetonů s příměsmi, které hodnotu sednutí nesnižují, se tedy snížením množství záměsové kapaliny nebo zvýšením množství cementu dosáhne vyšší pevnosti za zachování dostačující zpracovatelnosti. Ovšem všeobecným trendem v současnosti je snižovat množství cementu u těchto typů žárobetonů.



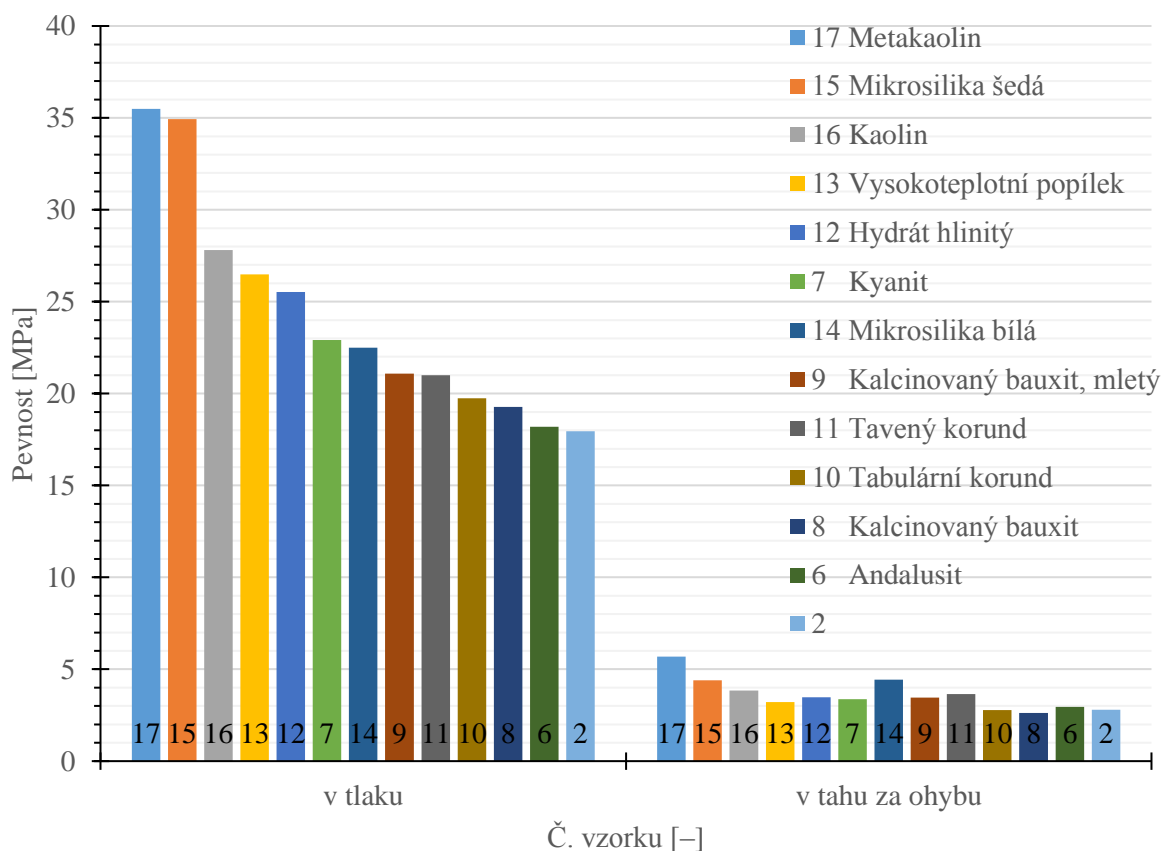
Obr. 12: Hodnota sednutí vzorků č. 1–5

3.2 Vliv přidaných příměsí na pevnost

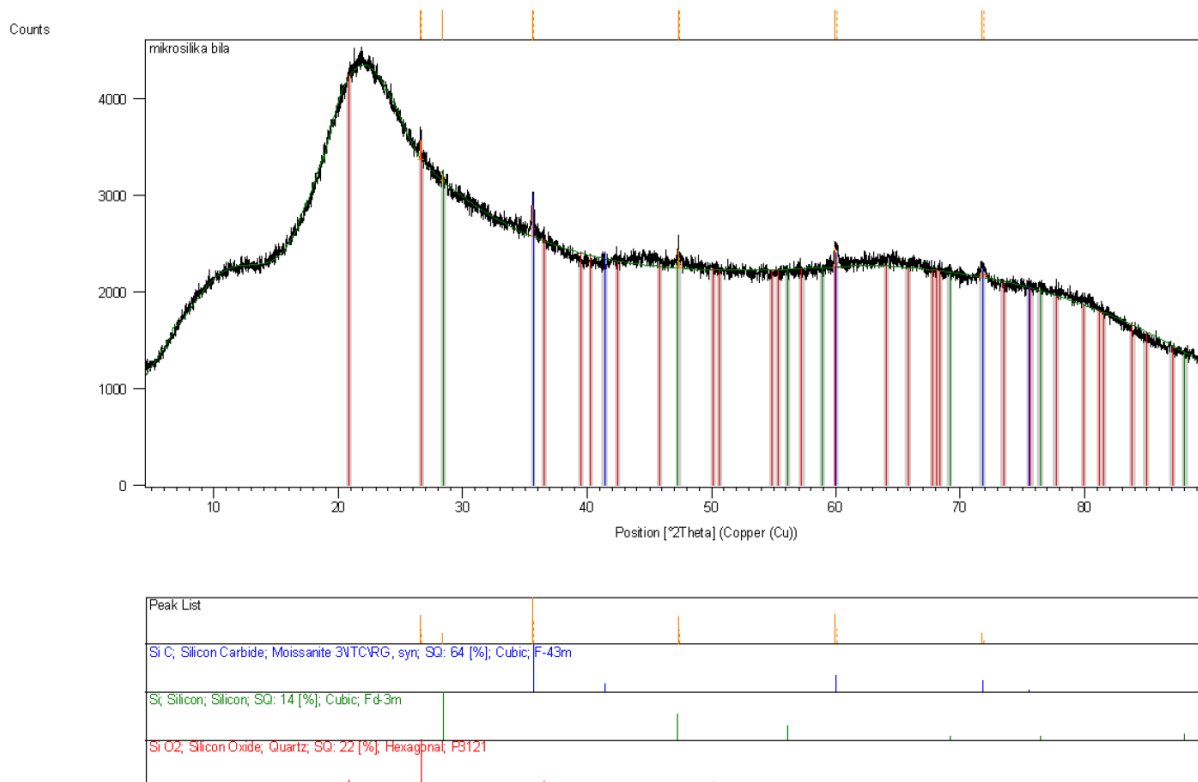
Dalším cílem bylo vyzkoušet řadu příměsí a určit jejich vliv na pevnost žárobetonu. Jako příměsí byly zvoleny materiály běžně používané v betonech a běžně dostupné. Pro sledování vlivu příměsí na pevnost žárobetonů ve středních oblastech teplot byla zvolena záměs s 4% množstvím hlinitanového cementu a 15% množstvím kyseliny fosforečné. Toto množství se u jednotlivých vzorků dále neměnilo, aby bylo možné tyto vzorky navzájem porovnat. Na základě složení vzorku č. 2 byly připraveny záměsi s 4% obsahem příměsí. Zvolené příměsí jsou uvedeny v tab. 8. Celkem bylo použito 15 druhů příměsí, přičemž z 3 druhů (CaO, MgO a srážená silika) nebylo možné připravit zkušební tělesa. U všech zkušebních těles byla měřena pevnost v tlaku a pevnost v tahu za ohybu po výpalu na teplotu 1 000 °C.

Naměřené pevnosti v tlaku a pevnosti v tahu za ohybu vzorků č. 6–17, i s pevností základního žárobetonu č. 2 pro porovnání, jsou uvedeny na obr. 13. U všech těchto vzorků bylo dosaženo vyšší pevnosti v tlaku než u základního vzorku č. 2, jehož hodnota byla 18,0 MPa. Žárobeton s příměsí andalusitu (5 μm) měl pevnost v tlaku 18,2 MPa a s příměsí kalcinovaného bauxitu o velikosti částic 0–4 mm měl pevnost 19,3 MPa. Vzorek s příměsí tabulárního korundu o velikosti částic 20 μm měl pevnost v tlaku 19,8 MPa a s příměsí taveného korundu o velikosti částic 4,5 μm měl pevnost 21,0 MPa. Přidáním mletého kalcinovaného bauxitu s velikostí částic 25 μm se pevnost v tlaku zvýšila na 21,1 MPa. U žárobetonů s těmito 5 příměsmi nebyl nárůst pevností v tlaku příliš vysoký a tyto příměsí měly spíše efekt na zlepšení granulometrického složení směsi, než aby ovlivnily reakce s pojivem. U vzorků s příměsí bílé mikrosiliky a kyanitu (triklinický minerál $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) byl nárůst pevností v tlaku již větší. Vzorek s bílou mikrosilikou měl pevnost v tlaku 22,5 MPa a díky amorfní formě SiO_2 tato příměs pravděpodobně mohla již reagovat s pojivovým systémem. Žárobeton s příměsí kyanitu měl pevnost 22,9 MPa, ovšem kyanit jako příměs není vhodný pro použití za teplot vyšších než přibližně 1 200 °C, protože nad touto teplotou prodělává značné objemové změny. Významný nárůst pevnosti v tlaku nastal u vzorků s hydrátem hlinitým (40–80 μm), vysokoteplotním popílkem a kaolinem. Vzorek s příměsí hydrátu hlinitého měl pevnost 25,5 MPa, což bylo pravděpodobně způsobeno reakcí hydrátu hlinitého s kyselinou fosforečnou za vzniku fosforečanů hlinitých. Žárobeton obsahující vysokoteplotní popílek měl pevnost v tlaku 26,5 MPa. Zvýšení pevnosti mohlo být způsobeno reakcí pojiva se skelnou fází popílku, která obsahuje také amorfni SiO_2 . Kromě toho jsou popílky tvořeny mullitem a křemenem, které mohou plnit funkci mikroplniva. Vysokoteplotní popílek představuje zajímavou variantu příměsí, která snižuje cenu žárobetonu. Vyšší pevnost 27,8 MPa měl také vzorek s příměsí kaolinu. Nejvyšších pevností v tlaku bylo dosaženo u vzorků s příměsí šedé mikrosiliky (1,98 μm) a metakaolinu. Přidáním metakaolinu byla pevnost žárobetonu zvýšena na 35,5 MPa. Žárobeton s šedou mikrosilikou měl pevnost 34,9 MPa. Pro objasnění důvodu rozdílné pevnosti vzorků s šedou a bílou mikrosilikou byly tyto příměsí analyzovány pomocí XRD. Difraktogram bílé mikrosiliky je na obr. 14 a šedé na obr. 15. Porovnáním difraktogramů bylo zjištěno, že oba druhy mikrosiliky obsahovaly přibližně stejné množství amorfni fáze. Krystalická fáze bílé mikrosiliky obsahovala 64 % karbidu křemíku, 14 % křemíku a 22 % křemene. Šedá mikrosilika obsahovala nižší množství 58 % karbidu křemíku, vyšší množství 21 % křemíku, nižší množství 15 % křemene a navíc oproti bílé mikrosilice obsahovala 5 % grafitu.

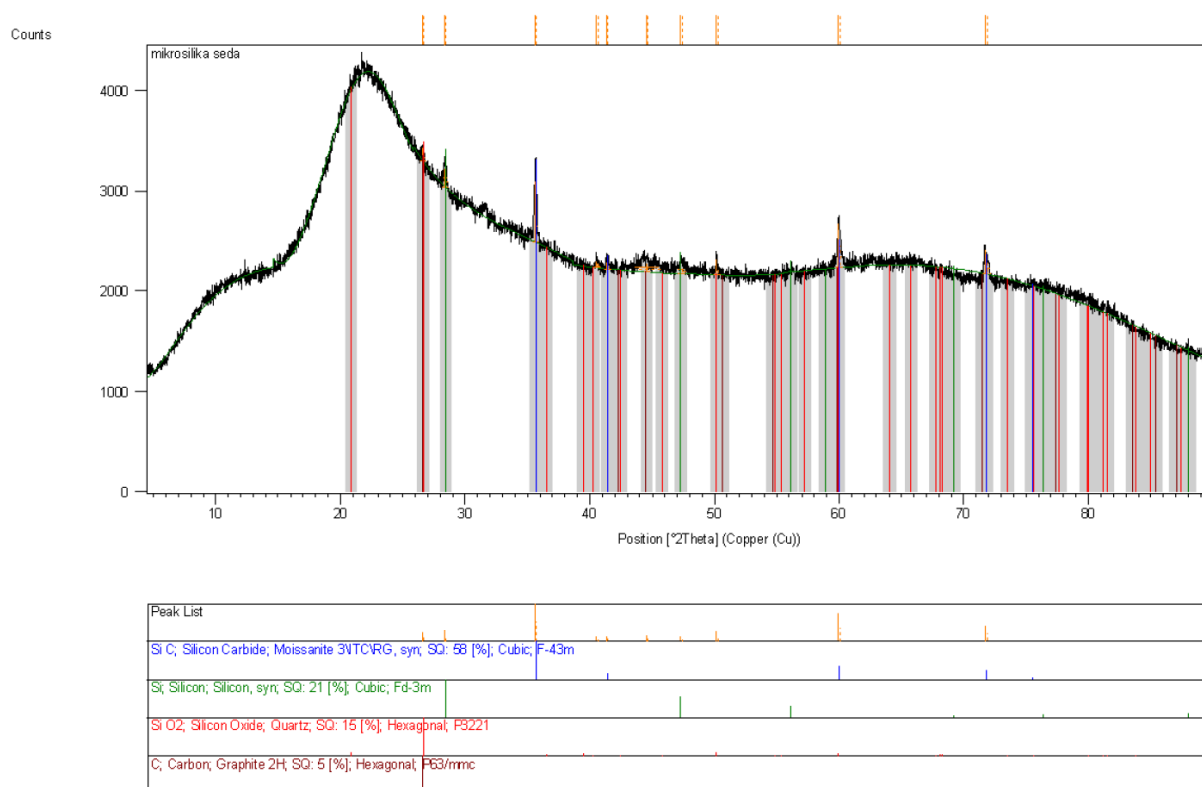
Na obr. 13 jsou uvedeny i pevnosti v tahu za ohybu jednotlivých vzorků v porovnání s pevností 2,8 MPa základního vzorku č. 2. Žárobeton s kalcinovaným bauxitem o velikosti částic 0–4 mm měl jako jediný s hodnotou 2,6 MPa nižší pevnost v tahu za ohybu než základní vzorek. Vzorek s tabulárním korundem měl pevnost stejnou jako základní vzorek. U vzorků s vysokoteplotním popílkem a andalusitem došlo pouze k malému zvýšení pevnosti na 3,2 a 3,0 MPa. Pevnost byla více zvýšena u vzorků s kaolinem (3,8 MPa), s taveným korundem (3,7 MPa), s hydrátem hlinitým (3,5 MPa), s mletým kalcinovaným bauxitem (3,5 MPa) a s kyanitem (3,4 MPa). Vzorky s šedou a bílou mikrosilikou měly stejnou pevnost 4,4 MPa, a tedy na pevnosti v tahu za ohybu se jejich rozdílné mineralogické složení neprojevilo. Nejvyšší pevnosti v tahu za ohybu 5,7 MPa bylo také dosaženo u vzorku s metakaolinem. Porovnáním pevností v tlaku a pevností v tahu za ohybu jednotlivých vzorků bylo zjištěno, že přidané příměsi měly na tyto pevnosti rozdílný vliv.



Obr. 13: Pevnost v tlaku a v tahu za ohybu vzorků č. 2 a 6–17

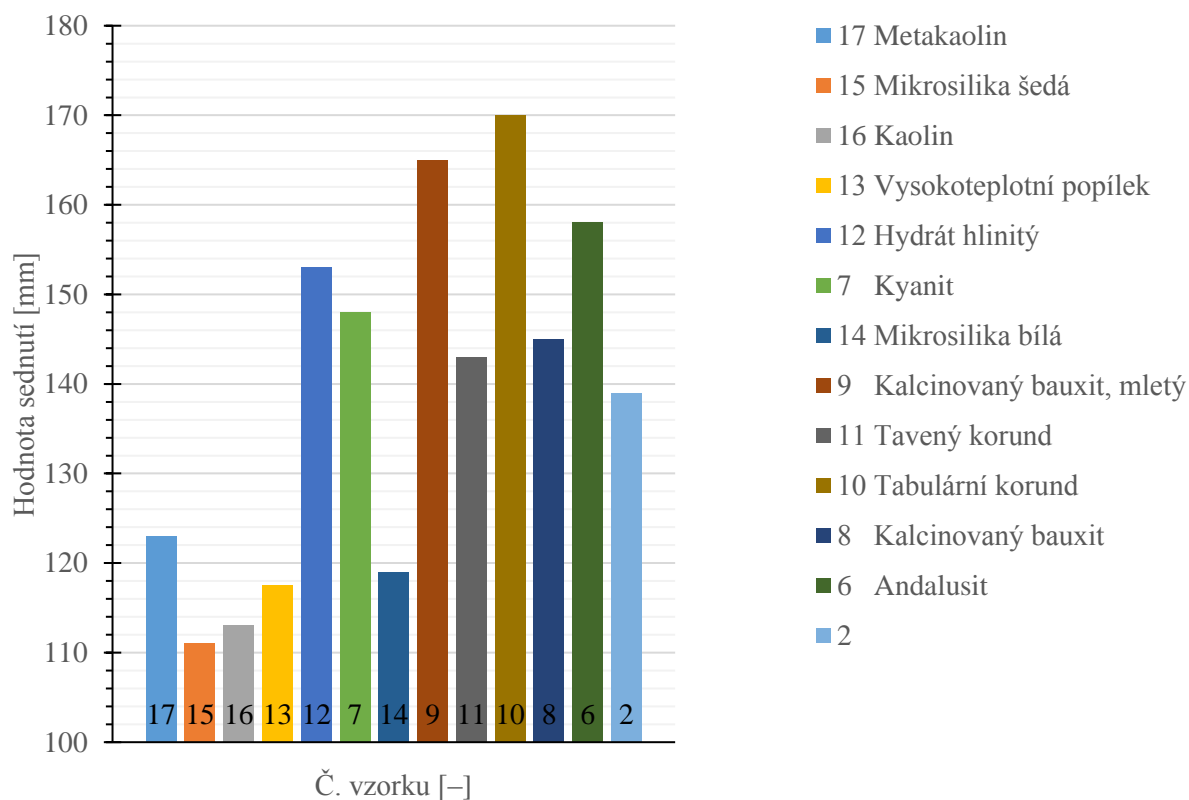


Obr. 14: Práškový rentgenový difraktogram bílé mikrosiliky



Obr. 15: Práškový rentgenový difraktogram šedé mikrosiliky

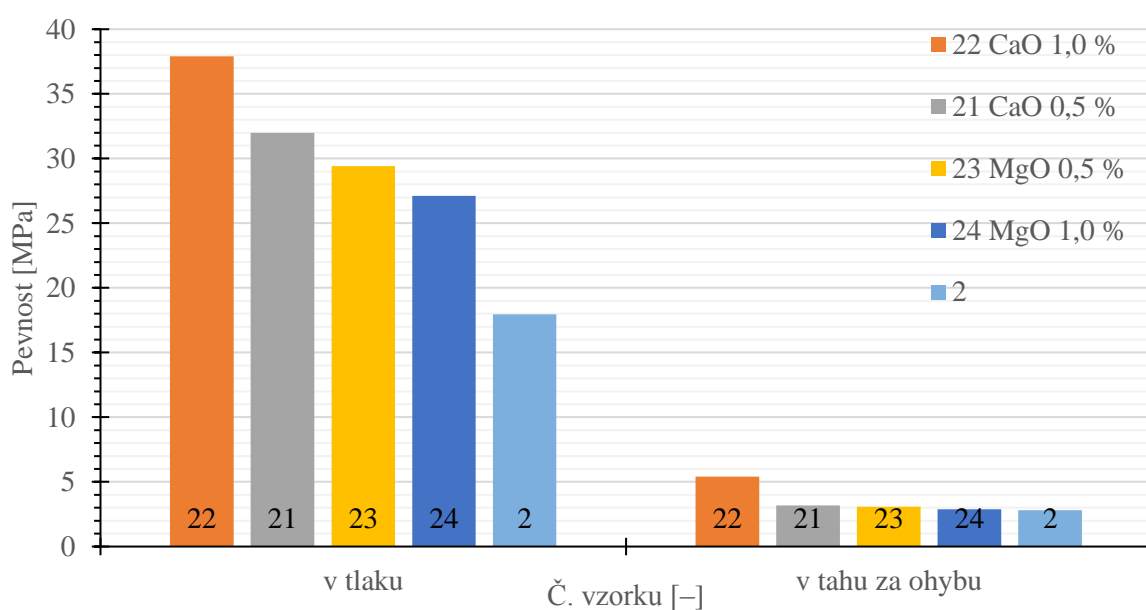
Na obr. 16 jsou uvedeny hodnoty sednutí jednotlivých záměsí. U vzorků, které měly pouze nízké navýšení pevností, byly stanoveny vyšší hodnoty sednutí než u základní směsi č. 2 s hodnotou 139 mm. Mezi ně patří vzorky s příměsí andalusitu (158 mm), kalcinovaného bauxitu 0–4 mm (145 mm), tabulárního korundu (170 mm), taveného korundu (143 mm) a mletého kalcinovaného bauxitu (165 mm). Dále měly vyšší hodnoty sednutí i vzorky s kyanitem (148 mm) a hydrátem hlinitým (153 mm). Vzorky s nejvyššími pevnostmi a vzorek s bílou mikrosilikou (119 mm) však měly hodnoty sednutí nižší. Žárověbeton s vysokoteplotním popílkem měl hodnotu sednutí 118 mm, s kaolinem 113 mm a s šedou mikrosilikou 111 mm. U vzorku s metakaolinem, který měl pevnost nejvyšší, sice došlo ke snížení hodnoty sednutí na 123 mm, ale i přesto jeho hodnota sednutí byla vyhovující (lepší než u vzorků s vysokoteplotním popílkem, kaolinem a šedou mikrosilikou). Bylo zjištěno, že především u žárověbetonů s nejvyššími pevnostmi v tlaku docházelo ke zhoršení zpracovatelnosti, zatímco u žárověbetonů s nízkými pevnostmi došlo ke zlepšení zpracovatelnosti.



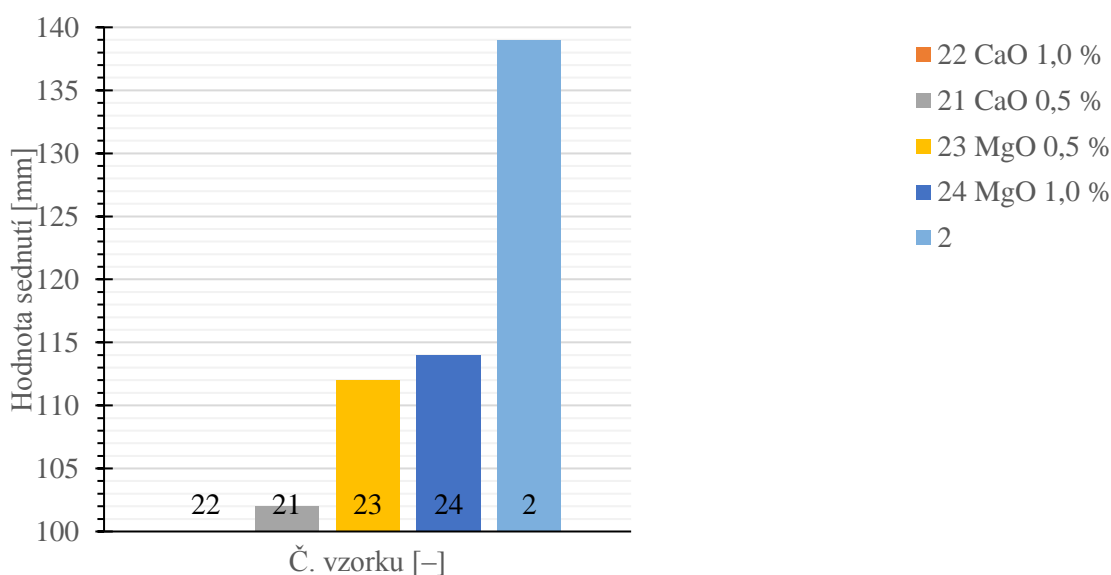
Obr. 16: Hodnota sednutí vzorků č. 2 a 6–17

Ze všech navržených příměsí podle tab. 8 však nebylo možné připravit zkušební tělesa s 4% obsahem dané příměsí. Mezi tyto příměsi patřily CaO, MgO a srážená silika ve vzorcích č. 18–20. U srážené siliky došlo pravděpodobně k vyčerpání záměsové kapaliny vlivem velmi malé velikosti částic této příměsí. Po přilítí a zamíchání zředěné H_3PO_4 byla záměs pouze ovlhčená. U vzorků s CaO i MgO došlo k rychlému zreagování s H_3PO_4 a následnému zatvrdnutí v míse při míchání. Byly tedy připraveny nové záměsi č. 21–24 s nižším obsahem těchto příměsí (CaO a MgO) podle tab. 9. Pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu těchto vzorků jsou uvedeny na obr. 17 a jejich hodnoty sednutí na obr. 18. Vzorky s příměsí 0,5 a 1 % CaO měly vyšší pevnosti v tlaku 32,0 a 37,9 MPa než vzorky s 0,5 % a 1 % MgO, jejichž pevnosti v tlaku

byly 29,4 a 27,1 MPa. Pevnosti v tahu za ohybu se u vzorků s 0,5 a 1 % CaO zvýšily na 3,2 a 5,4 MPa a u vzorků s 0,5 a 1 % MgO na 3,1 a 2,9 MPa oproti původní hodnotě 2,8 MPa. Pevnosti v tahu za ohybu byly tedy u těchto vzorků ovlivněny stejným způsobem jako pevnosti v tlaku, avšak ne tak výrazně. Ovšem hodnoty sednutí těchto vzorků, a tím i zpracovatelnost, byly velmi špatné. U vzorku s 1% obsahem CaO záměs tuhla tak příliš rychle, že hodnota sednutí nebyla stanovena a záměs byla ihned plněna do formy. Toto rychlé tuhnutí bylo pravděpodobně způsobeno přednostní reakcí CaO s H_3PO_4 . Vzorek s 0,5 % CaO měl hodnotu sednutí 102 mm. Vzorky s 0,5 a 1 % MgO měly hodnoty sednutí 112 a 114 mm. V porovnání se vzorkem č. 2 došlo u všech těchto vzorků ke zvýšení pevnosti, ovšem za cenu velkého snížení hodnot sednutí. Použití těchto přísad by tedy bylo pravděpodobně možné pouze v omezeně malém množství, protože jejich větší obsah ve směsi vede k rychlému zatuhnutí a k nemožnosti připravenou záměs zpracovat.



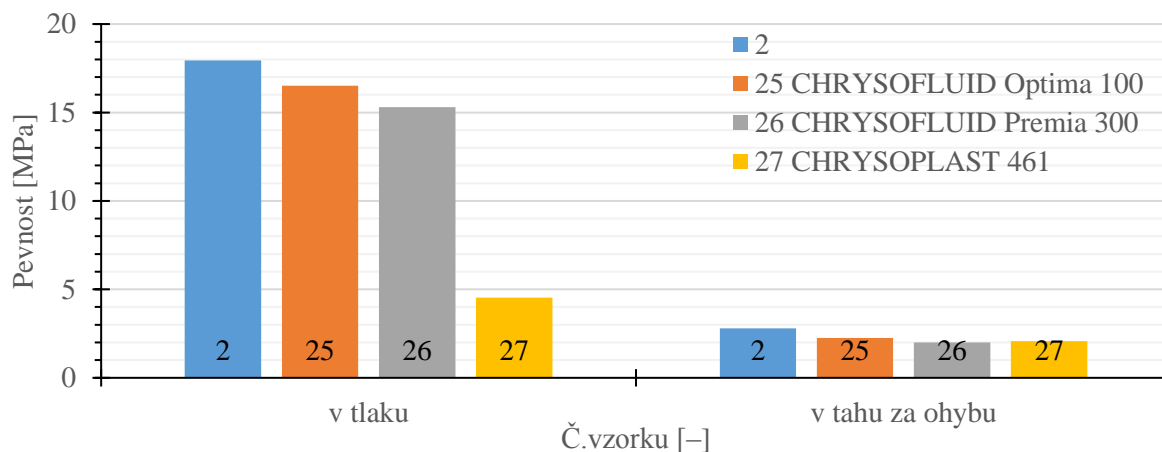
Obr. 17: Pevnost v tlaku a v tahu za ohybu vzorků č. 2 a 21–24



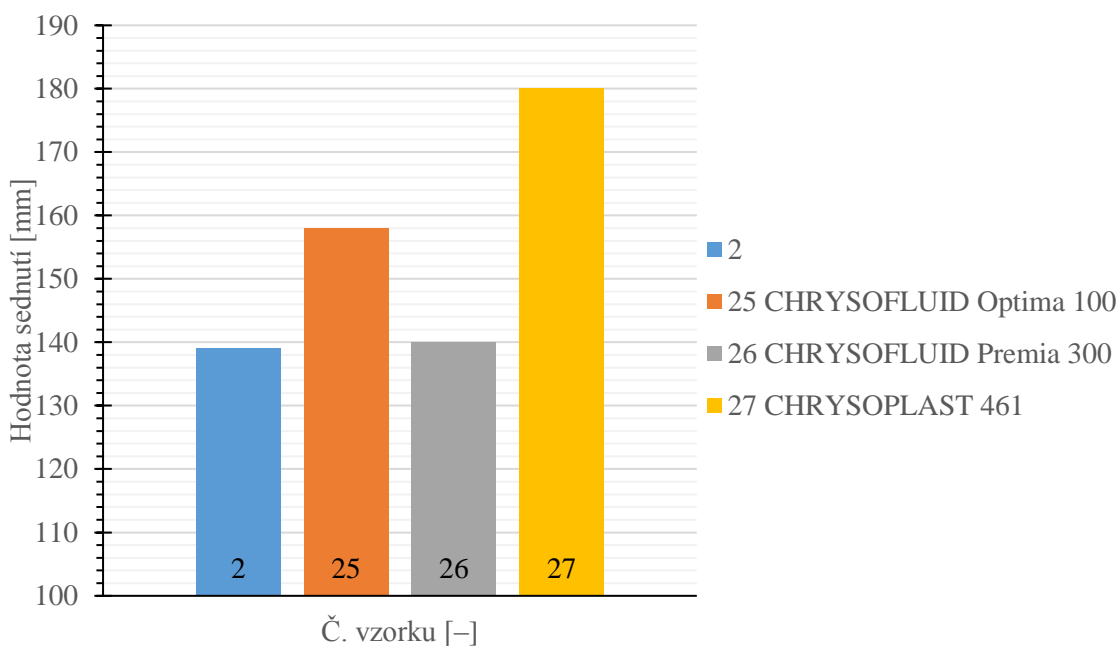
Obr. 18: Hodnota sednutí vzorků č. 2 a 21–24

3.3 Vliv plastifikátorů na pevnost

Pro přípravu betonů je také důležitá jejich zpracovatelnost, a proto bylo dalším cílem práce určit vliv plastifikátorů na pevnost a zpracovatelnost žárobetonů. Ztekucující látky obsahující alkálie běžně používané při přípravě betonů nebylo možné použít kvůli nežádoucí reakci s kyselinou fosforečnou. Z tohoto důvodu byly pro studium vlivu plastifikátoru vybrány 3 typy superplastifikátorů založených na odlišné bázi (polyfosfonátové, polykarboxylátové a lignosulfonátové). V žárobetonech se polyfosfonátové a polykarboxylátové plastifikátory běžně používají (tab. 4 a 5), avšak lignosulfonátové plastifikátory nikoliv. Lignosulfonátové plastifikátory patří do skupiny fungující na principu elektrostatického účinku. Vzorky, do kterých byly plastifikátory přidány, jsou uvedeny v tab. 10. Plastifikátory byly přidány do záměsové kapaliny v množství 1 % z hmotnosti použitého cementu. Tyto plastifikátory se však běžně přidávají do vody, ale u těchto vzorků byly přidány do zředěné H_3PO_4 . Plastifikátory byly přidány do směsí č. 25–27, jejichž složení odpovídalo vzorku č. 2 (4 % hlinitanového cementu a 15 % H_3PO_4), který byl použit jako základ i pro předchozí záměsi. Pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu vzorků č. 25–27 jsou na obr. 19 a hodnoty sednutí těchto vzorků na obr. 20. U vzorků č. 25 a 27 mělo použití plastifikátorů vliv na zvýšení hodnoty sednutí ze 139 mm (vzorek č. 2) na 158 a 180 mm. Polykarboxylátový plastifikátor CHRYSOFLUID Premia 300 u vzorku č. 26 však na hodnotu sednutí neměl téměř žádný vliv, jelikož její hodnota byla stanovena na 140 mm. Použitím plastifikátorů došlo ve všech případech ke snížení pevností oproti původnímu vzorku č. 2, jehož pevnost v tlaku byla 18,0 MPa a pevnost v tahu za ohybu 2,8 MPa. Ze vzorků obsahující plastifikátor měl nejvyšší pevnost v tlaku 16,5 MPa a v tahu za ohybu 2,3 MPa vzorek č. 25 s polyfosfonátovým plastifikátorem CHRYSOFLUID Optima 100. U vzorku č. 26 s polykarboxylátovým plastifikátorem došlo ke snížení pevnosti v tlaku na 15,3 MPa a pevnosti v tahu za ohybu na 2,0 MPa i přes to, že k žádnému zlepšení hodnoty sednutí nedošlo. Vzorek č. 27 s lignosulfonátovým plastifikátorem CHRYSOPLAST 461 měl nejvyšší hodnotu sednutí, ale jeho pevnost v tlaku byla nejnižší, a to 4,5 MPa. Pevnost v tahu za ohybu nebyla tak výrazně ovlivněna a její hodnota byla 2,1 MPa. Zkušební tělesa tohoto vzorku měla i nižší objemovou hmotnost, což bylo způsobeno tím, že matrix uvnitř vzorku byla napěněná a obsahovala defekty (obr. 21). To bylo pravděpodobně způsobeno reakcí některé složky plastifikátoru s kyselinou. Tyto zkušební tělesa po 24 h ve formě také dostatečně neztuhla, a proto došlo k jejich deformaci.



Obr. 19: Pevnost v tlaku a v tahu za ohybu vzorků č. 2 a 25–27 s plastifikátory



Obr. 20: Hodnota sednutí vzorků č. 2 a 25–27 s plastifikátory

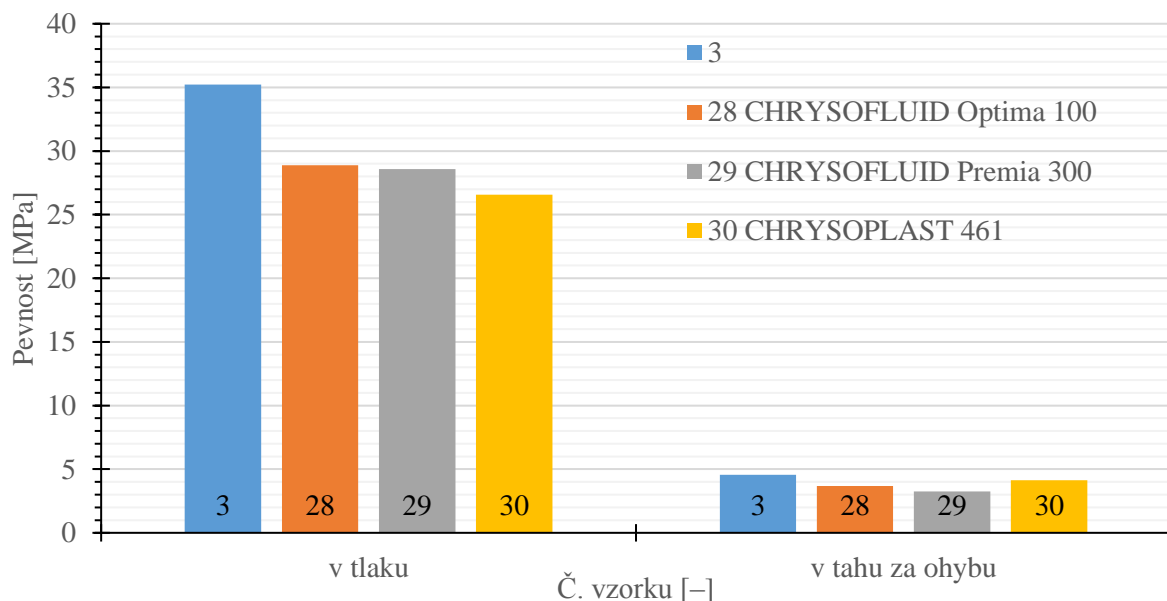


Obr. 21: Snímek vzorku č. 27 po měření pevnosti v tahu za ohybu

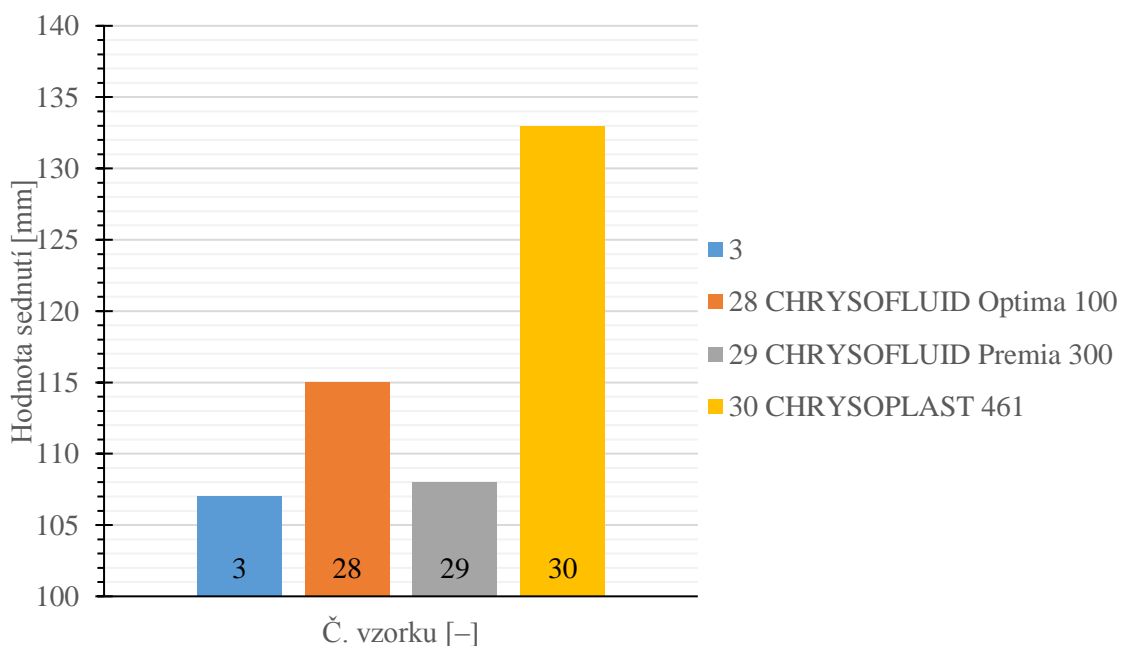
Přidání plastifikátorů bylo provedeno i u vzorku č. 3 (4,5 % hlinitanového cementu a 14 % H_3PO_4), který měl sice dvojnásobnou pevnost v tlaku než vzorek č. 2, ale nízkou hodnotu sednutí. Byly připraveny vzorky č. 28–30, které obsahovaly stejné plastifikátory jako předchozí vzorky. Jejich pevnosti v tlaku a v tahu za ohybu jsou uvedeny na obr. 22 a jejich hodnoty sednutí na obr. 23. Plastifikátory se u těchto vzorků chovaly podobným způsobem jako u vzorků 25–27. Hodnoty sednutí byly zvýšeny ze 107 mm na 115 mm u vzorku č. 28 s polyfosfonátovým plastifikátorem, na 133 mm u vzorku č. 30 s lignosulfonátovým plastifikátorem a u vzorku č. 29 s polykarboxylátovým plastifikátorem zůstala hodnota obdobná na 108 mm. Základní vzorek č. 3 měl pevnost v tlaku 35,2 MPa a pevnost v tahu za ohybu 4,6 MPa. Pevnost v tlaku vzorku s polyfosfonátovým plastifikátorem se snížila na 28,9 MPa a pevnost v tahu za ohybu na 3,7 MPa. U vzorku s polykarboxylátovým plastifikátorem také nedošlo ke zvýšení hodnoty sednutí, ale pevnost v tlaku se snížila

na 28,6 MPa a pevnost v tahu za ohybu na 3,3 MPa. Jediný rozdíl nastal u vzorku č. 30 s plastifikátorem na lignosulfonátové bázi, u kterého nedošlo k výraznému poklesu pevnosti v tlaku. Tento vzorek měl pevnost v tlaku 26,6 MPa a pevnost v tahu za ohybu měl nejvyšší ze vzorků s plastifikátory, a to 4,1 MPa.

Z vyzkoušených plastifikátorů je tedy vhodný k použití pouze plastifikátor na polyfosfonátové bázi. Jelikož použitím plastifikátorů u tohoto typu žárobetonových směsí při zachování stejného vodního součinitele dochází ke snížení pevnosti, tak jejich aplikace je pouze vhodná u směsí, které by byly obtížně připravitelné bez jejich použití. Jako bylo provedeno u vzorku č. 3. Pro zvýšení pevnosti těchto žárobetonů by popřípadě bylo potřeba najít vhodnější typ plastifikátoru a optimalizovat množství použité kyseliny fosforečné.



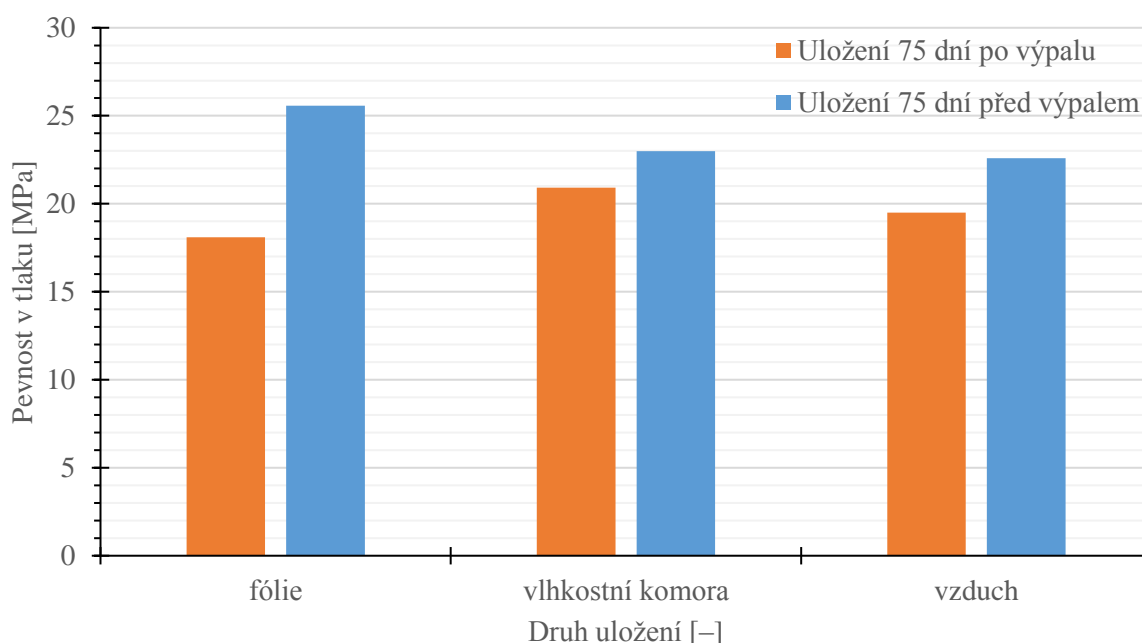
Obr. 22: Pevnost v tlaku a v tahu za ohybu vzorků č. 3 a 28–30 s plastifikátory



Obr. 23: Hodnota sednutí vzorků č. 2 a 28–30 s plastifikátory

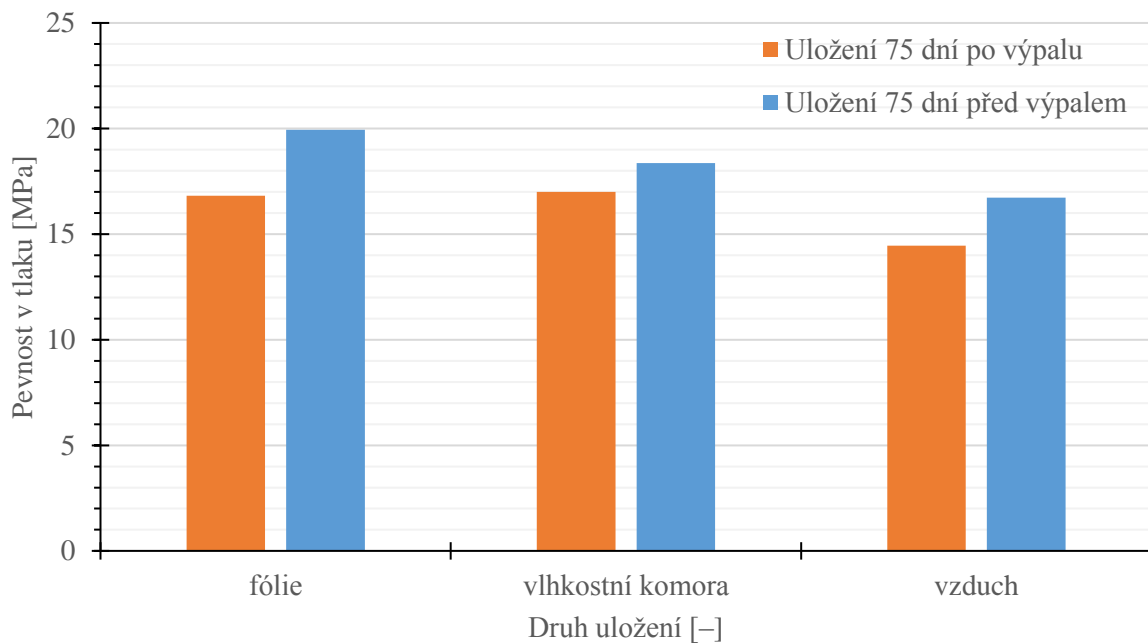
3.4 Vliv doby a způsobu uložení na pevnost

Na pevnost mohou mít vliv také podmínky, za jakých jsou žárobetony připravovány, a proto byl sledován vliv doby uložení, způsobu uložení a uložení před výpalem nebo po výpalu. Tyto vlivy byly sledovány u základního vzorku č. 2 a vzorku č. 25 s polyfosfonátovým plastifikátorem. Na obr. 24 je uvedena pevnost v tlaku vzorků č. 2 uložených před výpalem a po výpalu ve fólii, ve vlhkostní komoře a na vzduchu po dobu 75 dní. Pevnost v tlaku původního základního vzorku č. 2 byla 18,0 MPa. U vzorku uloženého po výpalu do fólie byla pevnost po 75 dnech uložení téměř nezměněna a její hodnota byla 18,1 MPa. Pevnost vzorku uloženého ve vlhkostní komoře se zvýšila na 20,9 MPa. Pevnost vzorku uloženého na vzduchu byla 19,5 MPa. Z toho vyplývá, že působením vlhkosti na již vypálený vzorek došlo v průběhu času ke zvýšení pevnosti. Nejvíce narostla pevnost u vzorku uloženém ve vlhkostní komoře, kde byla největší vlhkost. U vzorku uloženém na vzduchu působila v menší míře vzdušná vlhkost a také došlo ke zvýšení pevnosti. Pevnost vzorku, který byl po výpalu neprodyšně zabalen do fólie, se tedy nezměnila. Vzorek uložený ihned po odformování do fólie na 75 dní a po vysušení s následným výpalem měl pevnost v tlaku 25,6 MPa. Vzorek uložený po odformování do vlhkostní komory a po následném výpalu měl pevnost 23,0 MPa. Vzorek uložený po odformování na vzduchu měl po výpalu pevnost 22,6 MPa. U všech vzorků uložených na 75 dní a až následně vysušených a vypálených byla pevnost vyšší než u vzorků uložených po výpalu. To bylo pravděpodobně způsobeno tím, že hlinitanový cement měl možnost delší dobu dostatečně hydratovat. Nejvyšší pevnosti bylo dosaženo u vzorku zabaleného ve fólii, ve které byla také uzavřena aktuální vlhkost vzorku po odformování. Druhou nejvyšší pevnost měl vzorek, který byl uložen ve vlhkostní komoře a nejnižší pevnost měl vzorek uložený na vzduchu.



Obr. 24: Pevnost v tlaku vzorků č. 2 uložených různým způsobem po dobu 75 dní

Pro sledování vlivu doby uložení, způsobu uložení a uložení před výpalem nebo po výpalu byl vybrán také vzorek obsahující plastifikátor. Byl zvolen vzorek č. 25, jehož složení odpovídá vzorku č. 2 s přidaným polyfosfonátovým plastifikátorem. Na obr. 25 jsou uvedeny pevnosti v tlaku vzorků č. 25 uložených před výpalem a po výpalu ve fólii, ve vlhkostní komoře a na vzduchu po dobu 75 dní. Pevnost v tlaku původního vzorku č. 25 byla 16,5 MPa. Vzorek uložený po výpalu do fólie měl pevnost v tlaku po 75 dnech uložení 16,8 MPa a vzorek uložený ve vlhkostní komoře 17,0 MPa. U vzorků, které byly uloženy po výpalu, obsahujících plastifikátor tedy nedošlo k žádnému zvýšení pevnosti a u vzorku, který byl uložen na vzduchu, dokonce došlo ke snížení pevnosti v tlaku na hodnotu 14,5 MPa. Vzorek, který byl po odformování uložen do fólie, měl pevnost 19,9 MPa. Vzorek uložený před výpalem do vlhkostní komory měl pevnost 18,4 MPa a vzorek uložený na vzduchu měl 16,7 MPa. U všech vzorků uložených na 75 dní a až následně vysušených a vypálených byla také pevnost vyšší než u vzorků uložených po výpalu, což bylo způsobeno delší hydratací cementu.



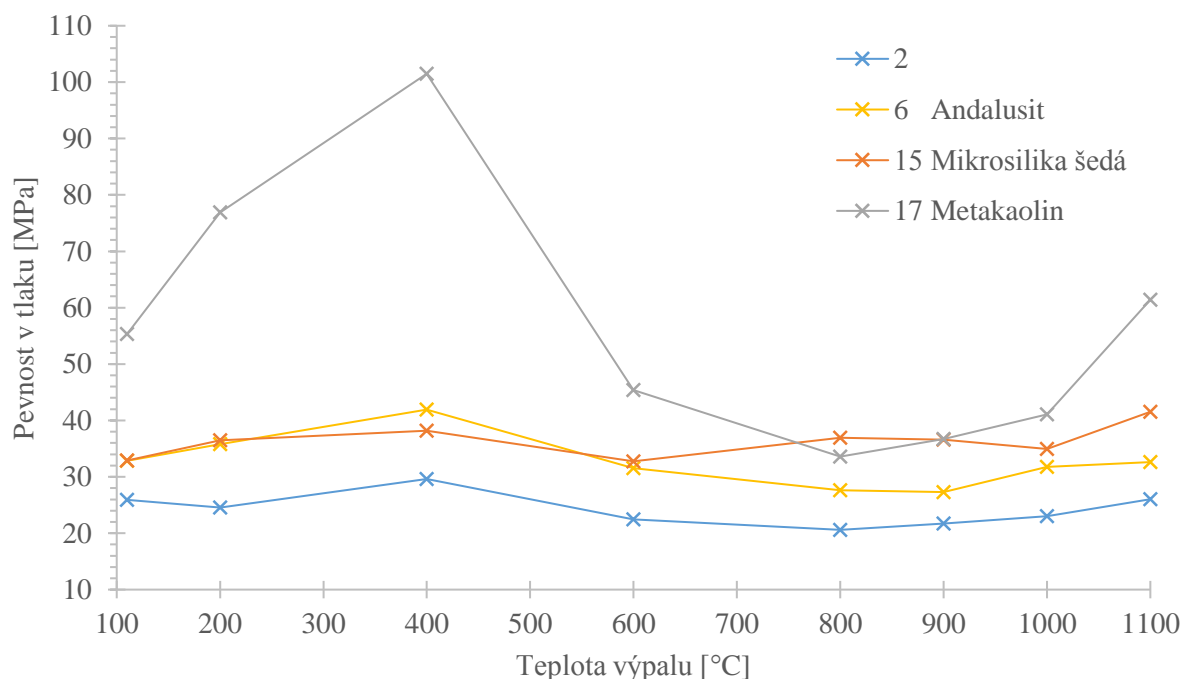
Obr. 25: Pevnost v tlaku vzorků č. 25 uložených různým způsobem po dobu 75 dní

3.5 Pevnost vybraných žárobetonů při různých teplotách výpalu

Cílem práce bylo zvýšit pevnost žárobetonu ve středních teplotních oblastech (800–1 100 °C), a proto pro zjištění teplotního chování připravených žárobetonových směsí byla provedena série výpalů na teploty 110, 200, 400, 600, 800, 900, 1 000 a 1 100 °C. Pro tento účel byly vybrány vzorky č. 2, 6 (s andalusitem), 15 (s šedou mikrosilikou) a 17 (s metakaolinem). Vzorky s šedou mikrosilikou a s metakaolinem byly vybrány kvůli své nejvyšší pevnosti v tlaku z připravených vzorků č. 6–17 (viz kapitola 3.2). Vzorek č. 2 představoval základní směs pro porovnání, kvůli kterému byl vybrán i vzorek s andalusitem, který měl ze vzorků č. 6–17 nejnižší pevnost v tlaku.

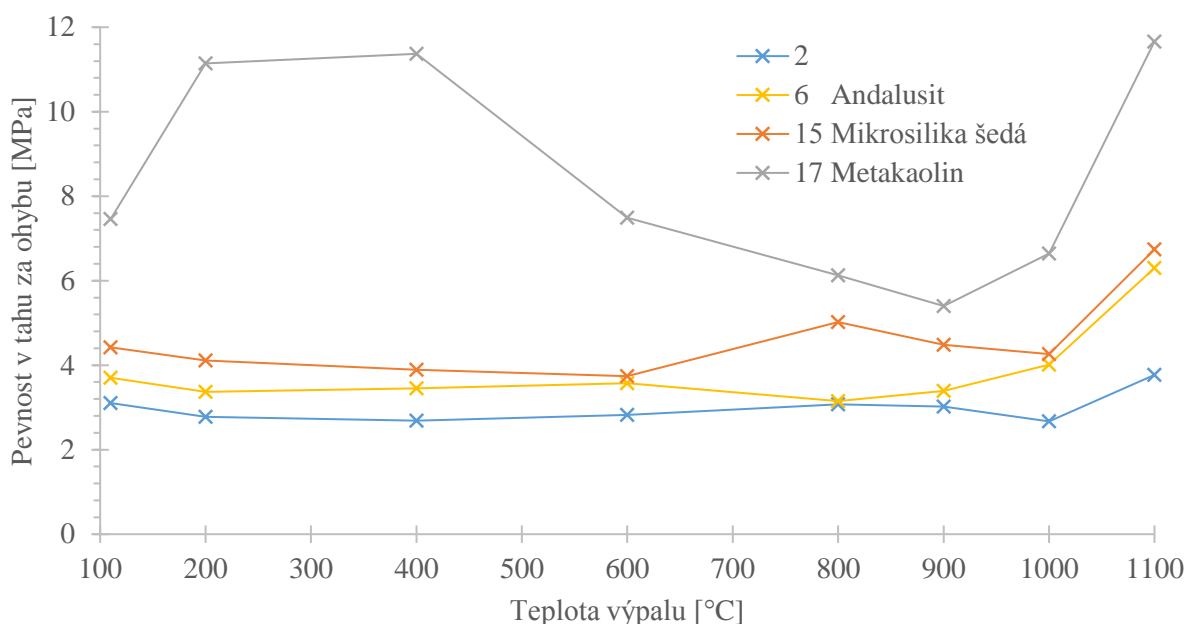
Na obr. 26 jsou vyneseny závislosti pevností v tlaku na teplotě výpalu u jednotlivých vzorků. U základní směsi č. 2 byla pevnost v tlaku po vysušení na 110 °C 25,91 MPa. Tato pevnost se při výpalu na 400 °C zvýšila na 29,6 MPa a při dalších výpalech se ve střední oblasti teplot poklesla. Pevnost v tlaku dosáhla minima při 20,6 MPa při teplotě výpalu 800 °C. U zkušebních těles vypálených na vyšší teplotu se pevnost v tlaku postupně zvyšovala až na hodnotu 26,0 MPa při teplotě 1 100 °C. Obdobné chování vykazovaly i vzorky žárobetonů obsahující andalusit. Po vysušení měl vzorek pevnost v tlaku 32,8 MPa, která se postupně výpalem na 400 °C zvýšila na 41,9 MPa. Po tomto pevnostním maximu následoval postupný pokles až na minimum 27,3 MPa při teplotě 900 °C. Poté již následovalo zvýšení pevnosti na 32,6 MPa. Vzorky žárobetonů obsahující šedou mikrosiliku již vykazovaly odlišné pevnostní chování při různých teplotách výpalu. Počáteční pevnost po sušení 32,9 MPa se při teplotě výpalu na 400 °C zvýšila na 38,2 MPa. Následoval nejmírnější pokles pevnosti ze všech porovnávaných vzorků na pevnostní minimum 32,8 MPa, které nastalo již při teplotě výpalu na 600 °C. Při teplotě výpalu na 800 °C se pevnost v tlaku jako u jediného porovnávaného vzorku zvýšila, a to na 37 MPa. Tato pevnost v tlaku byla při dané teplotě výpalu také nejvyšší ze všech vzorků. Poté však pevnost v tlaku mírně klesla až na hodnotu 35 MPa při teplotě výpalu 1 000 °C. Při teplotě 1 100 se pevnost v tlaku zvýšila na 41,5 MPa. Vzorky obsahující metakaolin vykazovaly nejvyšší pevnostní výkyvy. Pevnost v tlaku po vysušení byla 55,3 MPa, při 200 °C se zvedla na 76,9 MPa a při teplotě 400 °C dosáhla nejvyšší hodnoty 101,5 MPa. Poté ovšem následoval prudký pokles pevnosti při 600 °C na 45,4 MPa a další již mírnější pokles na pevnostní minimum 33,6 MPa při teplotě výpalu 800 °C. Dále se pevnost vzorku už jen zvyšovala. Nejprve mírně do teploty 1 000 °C na hodnotu 41,1 MPa a nakonec prudčeji na hodnotu 61,4 MPa při teplotě výpalu 1 100 °C.

Z vynesení závislostí je patrné, že přidáním příměsí (andalusit, šedá mikrosilika a metakaolin) došlo k navýšení pevností v tlaku oproti základní směsi č. 2. Nejvyšších pevností bylo dosaženo u vzorků s metakaolinem, ale byl u něho také zaznamenán nejvyšší pokles pevností v oblasti teplot 600–1 000 °C. Pevnosti v tlaku ostatních vzorků jsou v porovnání se záměsí s metakaolinem bez výrazných výkyvů, ale u základní směsi č. 2 a u směsi s andalusitem také dochází k pevnostnímu poklesu ve výše zmíněné teplotní oblasti. Tyto teplotní poklesy odpovídají poklesům uvedeným na obr. 6 a 7. Jako jediný vzorek žárobetonu, u kterého bylo dosaženo celkového zvýšení pevností ve střední oblasti teplot 800–1 100 °C, byl vzorek č. 15 s příměsí šedé mikrosiliky. Tento vzorek také vykazoval stabilní pevnostní chování v celém teplotním rozsahu vypalovacích teplot 110–1 100 °C.



Obr. 26: Graf závislosti pevnosti v tlaku na teplotě výpalu u vzorků č. 2, 6, 15 a 17

Na obr. 27 jsou vyneseny závislosti pevností v tahu za ohybu na teplotě výpalu u jednotlivých vzorků. U pevností v tahu za ohybu bylo podobné chování jako u pevností v tlaku. Rozdílné chování bylo zaznamenáno především u základního vzorku č. 2. Pevnost v tahu za ohybu po vysušení byla 3,1 MPa. Při zvyšování teploty došlo pouze k nízkému poklesu pevnosti při 200 °C na hodnotu 2,8 MPa, která byla zachována až do 600 °C. Při 800 °C nastalo mírné zvýšení pevnosti na 3,1 MPa následované poklesem na 2,7 MPa při teplotě 1 000 °C. Nakonec došlo při teplotě 1 100 °C ke zvýšení pevnosti v tahu za ohybu na 3,8 MPa. U vzorku s andalusitem se také pevnost 3,7 MPa po vysušení snížila na 3,4 MPa při teplotě 200 °C. Do teploty výpalu 600 °C se pevnost mírně zvýšila na 3,6 MPa a poté při 800 °C klesla na 3,2 MPa. Nakonec pevnost v tahu za ohybu se zvýšila až na 6,3 MPa při teplotě 1 100 °C. Pevnost 4,4 MPa po vysušení u vzorku s šedou mikrosilikou se postupně snižovala na hodnotu 3,7 MPa při teplotě 600 °C. Následoval výraznější nárůst pevnosti při 800 °C na hodnotu 5 MPa, která se poté opět snižovala na 4,3 MPa při teplotě 1 000 °C. Při 1 100 °C se pevnost nakonec zvýšila na hodnotu 6,7 MPa. U vzorků s metakaolinem byly také zaznamenány největší výkyvy u pevnosti v tahu za ohybu. Počáteční pevnost 7,5 MPa se při 200 °C výrazně zvýšila na 11,1 MPa. Následně se hodnota pevnosti při 400 °C jen mírně zvýšila na 11,4 MPa. Dále již pokračoval postupný pokles pevnosti až na 5,4 MPa při teplotě výpalu 900 °C. Nakonec se pevnost v tahu za ohybu zase prudce zvýšila až na hodnotu 11,7 MPa při teplotě výpalu 1 100 °C. Pokles u pevnosti v tahu za ohybu ve střední oblasti teplot u základní směsi č. 2 a ani u vzorku s šedou mikrosilikou se neprojevil. U vzorku s šedou mikrosilikou v této oblasti pevnost vzrostla. U vzorku s andalusitem v této oblasti došlo pouze k mírnému snížení teploty a k výraznému snížení pevností došlo pouze u vzorku s metakaolinem. U všech vzorků došlo při teplotě výpalu 1 100 °C k výraznějšímu nárůstu pevností v tahu za ohybu než nárůstu pevností v tlaku.

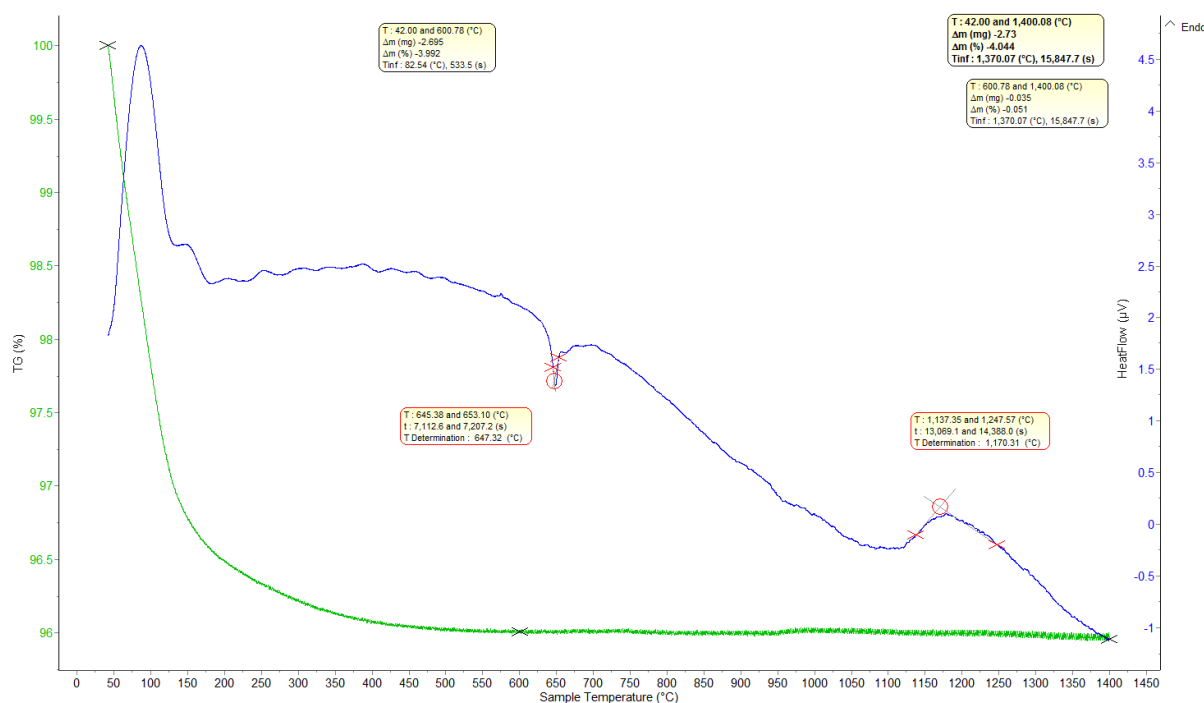


Obr. 27: Graf závislosti pevnosti v tahu za ohybu na teplotě výpalu u vzorků č. 2, 6, 15 a 17

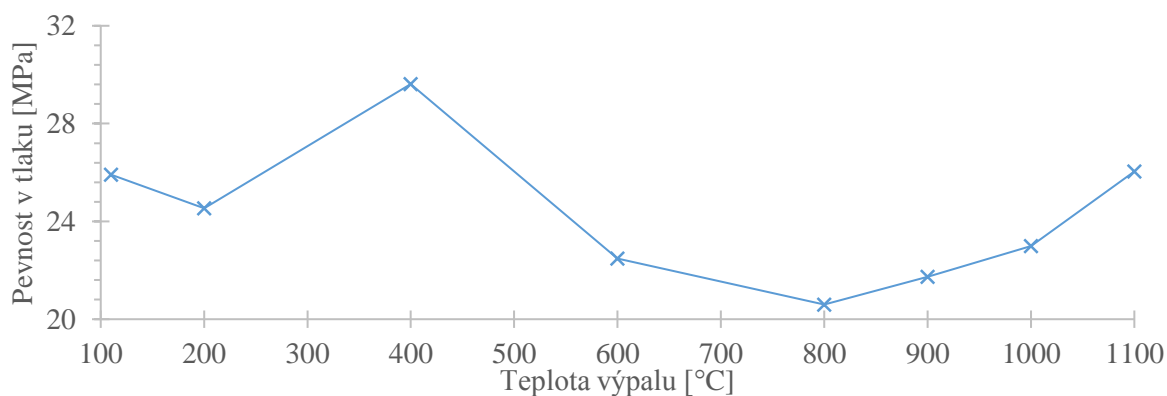
3.6 Termogravimetrická a diferenční termická analýza

Pro zjištění probíhajících fyzikálních a chemických změn v průběhu výpalu žárobetonů byla provedena termogravimetrická a diferenční termická analýza. Pomocí TG-DTA byl analyzován nevypálený základní vzorek č. 2. Na obr. 28 je změřená TG-DTA křivka tohoto vzorku a na obr. 29 je pro porovnání uvedena grafická závislost pevnosti v tlaku v závislosti na teplotě výpalu. Výrazný široký endotermický pík na DTA křivce v rozmezí teplot 40–130 °C odpovídá vypařování volné vody. V tomto rozmezí teplot došlo podle TG k odpaření 3% množství. Podle literatury [10, 26–28] je při teplotě 100 °C dokončena hydratace hlinitanového cementu a při ohřevu na tuto teplotu probíhá přeměna nestabilních hydrátů CAH_{10} a C_2AH_8 na stabilní hydráty C_3AH_6 a AH_3 za uvolňování vody. Na obr. 28 však žádné píky odpovídající přeměně těchto hydrátů nejsou viditelné, protože pík vypařující se vody zastíňuje jakékoliv jiné možné odezvy. Menší endotermický pík při teplotě 150 °C může pravděpodobně odpovídat vzniku polyfosfátové vazby, který je doprovázen uvolňováním vody. V intervalu 130–150 °C se podle TG uvolnilo 0,5 % vody. Většina vody se tedy uvolní v rozmezí teplot 40–200 °C, přičemž porovnáním s obr. 29 lze vidět, že při teplotě 110–200 °C došlo ke snížení pevnosti. V literatuře [10, 29, 31] je popsáno, že při dalším ohřevu dochází postupně k rozkladu C_3AH_6 a AH_3 za vzniku amorfních hydrátů a vody, snížení mechanické pevnosti a zvýšení pórovitosti. Na DTA křivce na obr. 28 tyto procesy však nemají žádnou odezvu. Pouze na TG křivce je možné pozorovat ukončení uvolňování chemicky vázané vody při 600 °C. Ze vzorku se tedy v rozmezí teplot 200–600 °C vypařilo 0,5% množství vody, přičemž množství vzorku se dalším ohřevem již neměnilo. Těmto rozkladům může odpovídat pokles pevnosti v tlaku mezi vzorky vypálenými na 400 a 600 °C. Podle článků [29, 31] nastává další změna při přibližné teplotě 700 °C, kdy dochází k rozpadu $AlO(OH)$ na amorfní Al_2O_3 a vodu. Tento rozpad je doprovázen dalším zvýšením pórovitosti a snížením mechanické pevnosti. Tento proces také neměl na získané DTA křivce (obr. 28) odezvu, ale mezi teplotami 600 a 800 °C došlo ke snížení pevnosti (obr. 29). Při teplotě 647 °C byl na DTA křivce exotermický pík, který může odpovídat krystalizaci některého fosfátu. Tento pík mohl patřit difosfátu $Ca_2P_2O_7$, který

byl zaznamenán pomocí XRD (viz kapitola 3.7) u vzorku vypáleného na 800 °C. Podle článků [39–41] totiž $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ vzniká z amorfních fosfátů v teplotním rozsahu 550–720 °C. Ohřevem nad 800 °C podle literatury [10, 26–29] dochází již k rekrystalizaci fází C_{12}A_7 a CA a od teploty 950 °C i CA_2 , přičemž při teplotě 1 400 °C se tvoří také fáze CA_6 . Tyto rekrystalizační procesy jsou spojené se snižováním pórovitosti a zvyšováním pevnosti. Zvyšování pevnosti v tlaku od teploty 800 °C bylo potvrzeno na obr. 29. Na DTA křivce těmito procesům neodpovídá žádný pík. Při teplotě 1 170 °C byl na DTA křivce zaznamenán široký endotermický pík. Nejedná se o krystalizaci fáze CA_2 , která probíhá exotermně, a ani neodpovídá endotermní tvorbě fáze CA_6 , protože ta se tvoří až při teplotě 1 400 °C. Pomocí TG-DTA bylo tedy možné pozorovat proces vypařování vody, pravděpodobný vznik polyfosfátové vazby při 150 °C a možnou krystalizaci difosfátu $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Změny hydrátů hlinitanového cementu ovšem nebylo možné zaznamenat kvůli nízkému množství hlinitanového cementu v žárobetonu (4 %) a velkému množství tepelně stabilního kameniva.



Obr. 28: TG-DTA křivka nevypáleného vzorku č. 2

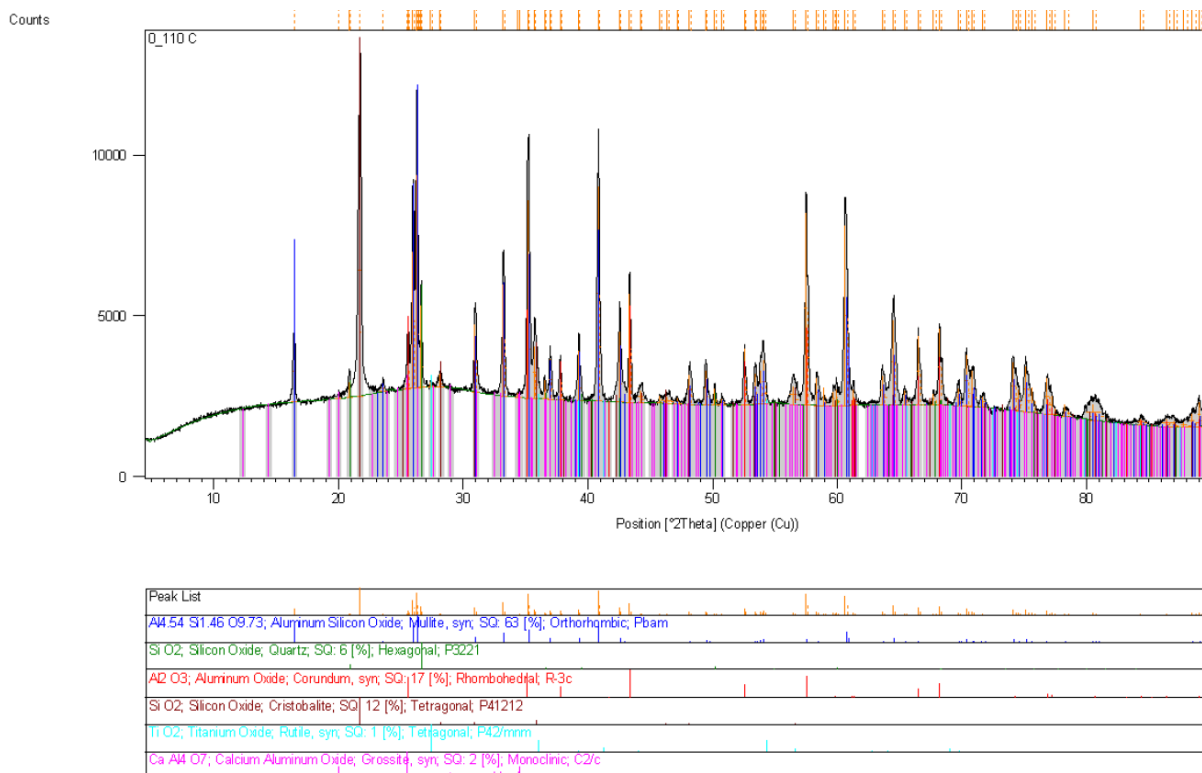


Obr. 29: Graf závislosti pevnosti v tlaku na teplotě výpalu u vzorků č. 2

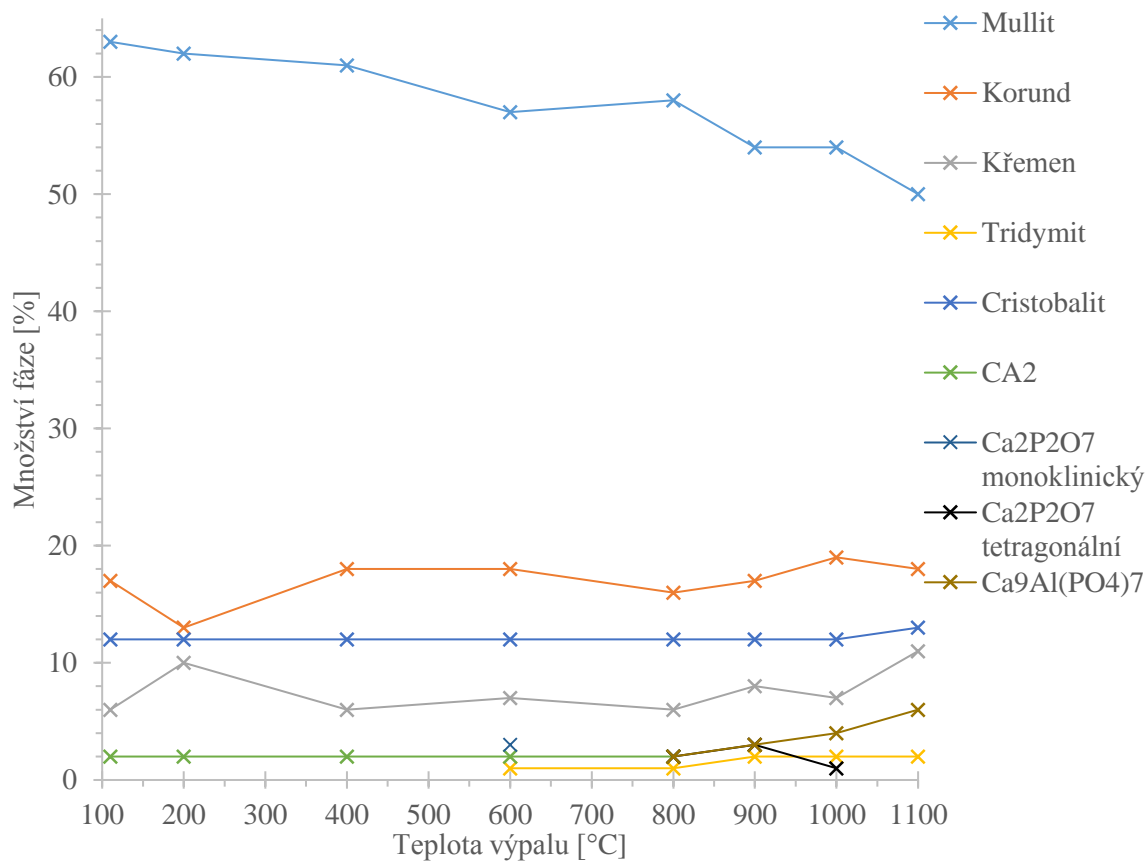
3.7 Rentgenová difrakční analýza

Série vzorků žárobetonů č. 2, 6, 15 a 17 vypálených při různých teplotách byly změřeny pomocí práškové rentgenové difrakční analýzy (XRD). Příklad difraktogramu vzorku č. 2 při 110 °C je na obr. 30. Z uvedeného difraktogramu je patrné, že vzorek byl složen z amorfních fází a 6 fází krystalických. Mezi krystalickými fázemi byl zastoupen v 62 % mullit $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, 17 % korund Al_2O_3 , 6 % křemen SiO_2 , 12 % cristobalit, 2 % nehydratovaná fáze hlinitanového cementu CA_2 a 1 % rutil TiO_2 . Pomocí XRD bylo analyzováno i kamenivo Mulcoa 45 a pálený lupek. Výsledky této analýzy jsou uvedeny v tab. 11 a vyplývá z nich, že mullit, křemen, cristobalit, malá část korundu a rutil byly v uvedeném vzorku na obr. 30 součástí kameniva a páleného lupku. Na difraktogramu tedy nejsou viditelné žádné píky hydrátů hlinitanového cementu a ani amorfních fosforečnanů tvořících vazbu.

Grafická závislost množství jednotlivých krystalických fází v žárobetonu č. 2 na teplotě výpalu je na obr. 31, přičemž krystalické fáze přítomné při 110 °C byly již popsány na rentgenovém difraktogramu na obr. 30. S rostoucí teplotou výpalu množství mullitu lineárně klesalo z 63 % na 50 % při teplotě 1 100 °C. Množství cristobalitu bylo v celé sérii výpalů neměnné a podobný vývoj byl zaznamenán také u korundu a křemene s malým nárůstem množství od 900 °C, který přibližně odpovídá snížení množství mullitu od této teploty. Od 600 °C vzniklo také 1 % SiO_2 v modifikaci tridymit, které se při 900 °C navýšilo na 2% množství. Od 110 °C do 800 °C byla ve vzorcích přítomna nezreagovaná fáze hlinitanového cementu CA_2 v konstantním množství 2 %. Při teplotě 600 °C vznikla monoklinická modifikace $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ v 3% množství, která se poté přeměnila při 800 °C na tetragonální modifikaci v množství 2 %. Toto množství dále při 900 °C vzrostlo na 3 %, následně při 1 000 °C kleslo na 1 %. Podle literatury [39–41] z amorfního $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ při teplotě 550–720 °C vzniká metastabilní monoklinická modifikace $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ a spolu s ní i malé množství $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Nad teplotou 800 °C se $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ přeměňuje na nízkoteplotní tetragonální modifikaci $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, která by se ohřevem na 1 171 °C přeměnila zpět na vysokoteplotní modifikaci $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Ovšem podle obr. 31 při 1 100 °C tetragonální modifikace $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ zanikla. Souběžně s tetragonálním $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ vznikla při 800 °C fáze $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$ v množství 2 %. Ovšem oproti ní množství této fáze neklesalo, ale lineárně narůstalo až na 6 % při teplotě 1 100 °C. Popsané hydráty hlinitanového cementu v kapitole 3.6 také nebylo pomocí XRD možné identifikovat. Buď z důvodu toho, že tyto hydráty jsou amorfní, nebo jejich množství bylo příliš nízké pro možné změření.

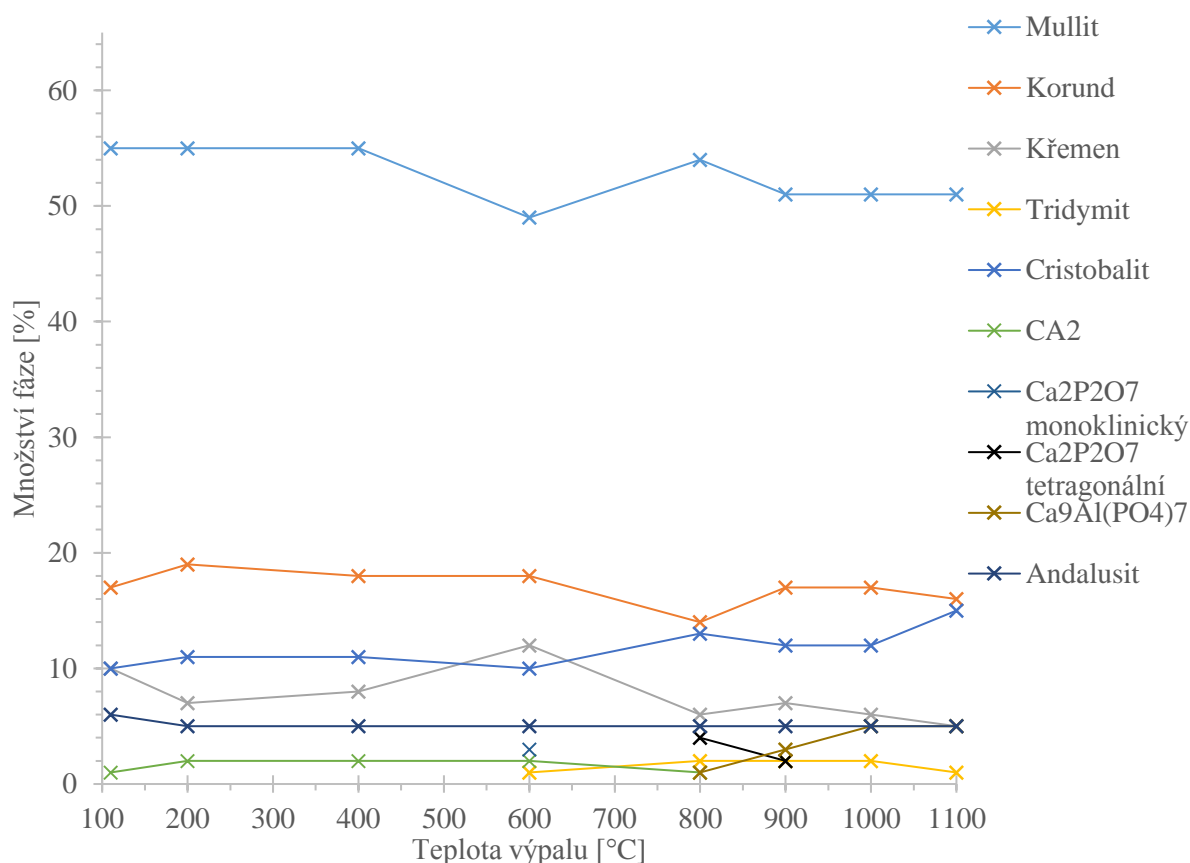


Obr. 30: Práškový rentgenový difraktogram vzorku č. 2 při 110 °C



Obr. 31: Grafická závislost množství jednotlivých fází na teplotě výpalu vzorku č. 2

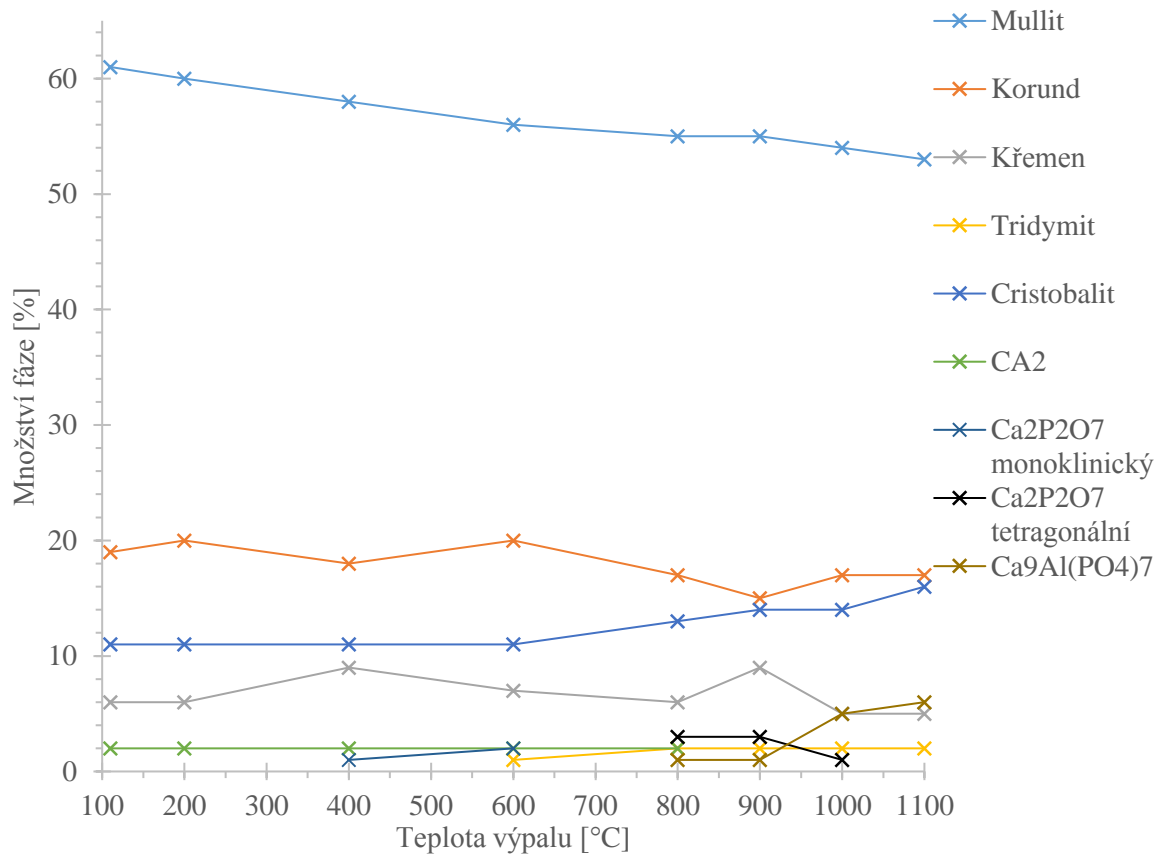
Na obr. 32 je grafická závislost množství jednotlivých krystalických fází v žárobetonu č. 6 na teplotě výpalu. V tomto žárobetonu byl jako příměs přidán mletý andalusit, který byl podle XRD v sérii vzorků v daném teplotním intervalu přítomen v konstantním množství 5 % bez jakékoliv fázové přeměny. Počáteční 55% množství mullitu bylo nižší než u předchozího vzorku při stejné teplotě, ale konečné množství 51 % při 1 100 °C bylo již obdobné. V lineárním průběhu snižování množství byl však výraznější úbytek mullitu zaznamenán při teplotě 600 °C, při které bylo také změřeno vyšší množství křemene. To bylo pravděpodobně způsobeno vyšší lokální přítomností křemene v kamenivu namísto mullitu. Množství křemene a korundu se v průběhu vypalovacích teplot mírně snižovalo a množství cristobalitu se zvyšovalo. Při 600 °C jako u předchozího vzorku vzniklo stejné množství tridymitu, které se dále navýšilo na 2 % při teplotách 800–1 000 °C a při 1 100 °C zase kleslo na 1 %. Ve stejném teplotním intervalu 110–800 °C byla přítomna také fáze CA₂. Při teplotě 600 °C vznikla monoklinická modifikace Ca₂P₂O₇ v 3% množství, která se poté přeměnila při 800 °C na tetragonální modifikaci v množství 4 %. To při 900 °C kleslo na 2 % a následně při 1 000 °C zaniklo. Při 800 °C vznikla fáze Ca₉Al(PO₄)₇ v 1% množství, které postupně narostlo až na 5 % při 1 100 °C.



Obr. 32: Grafická závislost množství jednotlivých fází na teplotě výpalu vzorku č. 6

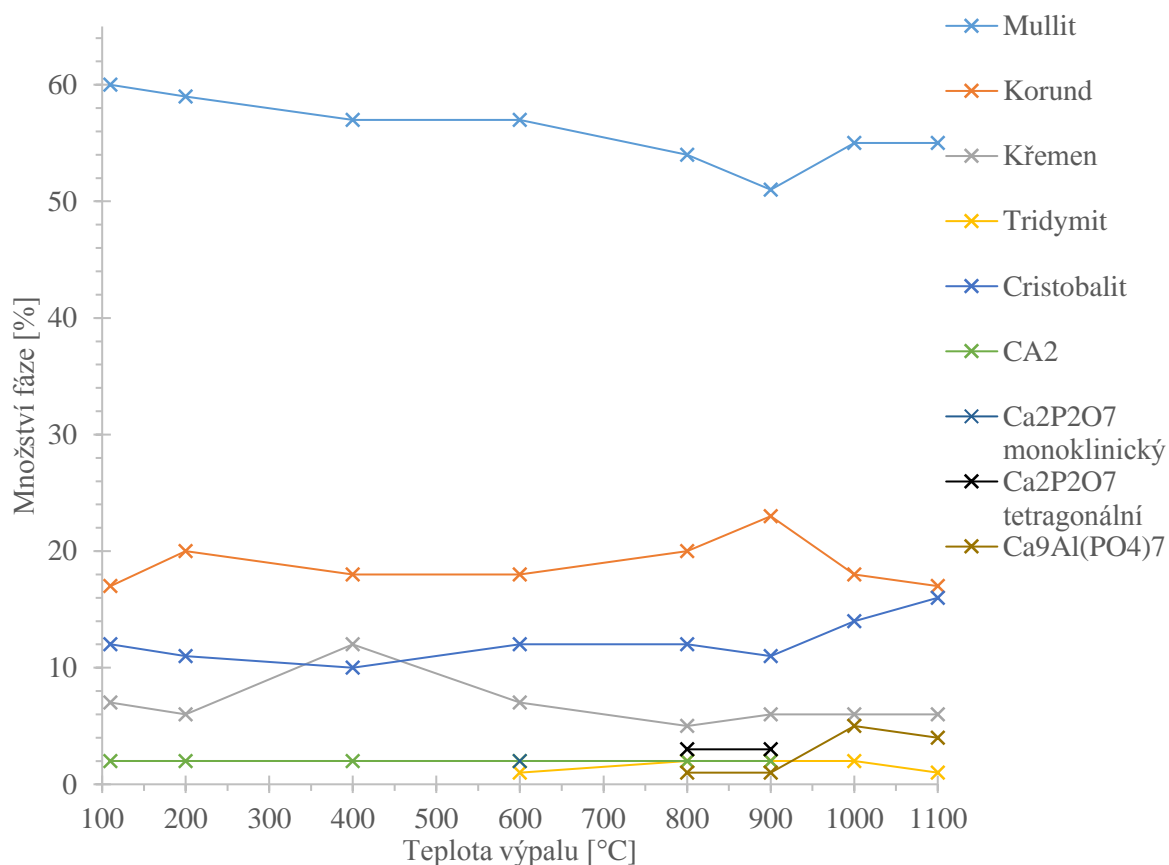
Žárobeton č. 15 s příměsí šedé mikrosiliky má grafickou závislost množství jednotlivých krystalických fází na teplotě výpalu uvedenou na obr. 33. Mikrosilika má formu amorfního SiO₂ a na difraktogramu ji tedy není možné pozorovat. Množství mullitu se v teplotním intervalu 110–1 100 °C v tomto vzorku lineárně snižovalo z 61 % na 53 %. Množství křemene a korundu se v průběhu vypalovacích teplot střídavě snižovalo a zvyšovalo s celkovým mírným poklesem množství. Obsah cristobalitu byl do 600 °C konstantní při 11 %, a poté se lineárně

zvyšoval až na 16 % při teplotě 1 100 °C. Při 600 °C vzniklo 1 % tridymitu, které dále vzrostlo při teplotě 800 °C na konstantní 2 %. V teplotním intervalu 110–800 °C byla přítomna také fáze CA_2 v množství 2 %. Již při teplotě 400 °C vznikla monoklinická modifikace $Ca_2P_2O_7$ v 1% množství, které se při 600 °C zvětšilo na 2 %. Při 800 °C nastala přeměna na tetragonální modifikaci v množství 3 %, které při 1 000 °C kleslo na 1 % a dále již zaniklo. Při 800 a 900 °C byla přítomna fáze $Ca_9Al(PO_4)_7$ v množství 1 % a toto množství vzrostlo na 6 % při 1 100 °C.



Obr. 33: Grafická závislost množství jednotlivých fází na teplotě výpalu vzorku č. 15

Poslední žárobeton analyzovaný pomocí XRD byl vzorek č. 17 s příměsí metakaolinu. Jeho grafická závislost množství jednotlivých krystalických fází na teplotě výpalu je na obr. 34. Metakaolin patří mezi amorfní materiály. Množství mullitu ve vzorcích klesalo lineárně z 60 % až do teploty 900 °C na 51 %. Přibližně při této teplotě se metakaolin začíná rozkládat na mullit a SiO_2 . Při teplotě 1 000 °C tedy množství mullitu vzrostlo na 55 % a zvýšilo se i množství cristobalitu na 14 % a při vyšší teplotě na 16 %. Množství cristobalitu bylo do té doby konstantní na 11 %. Obsah křemene byl konstantní přibližně kolem 6 % až na vzorek vypálený na 400 °C, kde množství vzrostlo na 12 %. Při této teplotě měl vzorek i výrazně vyšší pevnost v tlaku než ostatní vzorky. Při 600 °C vzniklo 1 % tridymitu, které vzrostlo při teplotě 800 °C na konstantní 2 % a při 1 100 °C zase kleslo na 1 %. U tohoto vzorku byla fáze CA_2 přítomna v množství 2 % až do teploty 900 °C. Monoklinická modifikace $Ca_2P_2O_7$ vznikla v 2% množství při teplotě 600 °C. Při 800 °C se přeměnila na tetragonální modifikaci v množství 3 %, které zůstalo stejné i při 900 °C, a poté zanikla. Při 800 a 900 °C byla přítomna fáze $Ca_9Al(PO_4)_7$ v množství 1 %, toto množství vzrostlo na 5 % při 1 000 °C a při 1 100 °C jako u jediného vzorku kleslo na 4 %.



Obr. 34: Grafická závislost množství jednotlivých fází na teplotě výpalu vzorku č. 17

Porovnáním výsledků množství jednotlivých fází v průběhu výpalu z XRD na obr. 31–34 se závislostí pevnosti v tlaku na teplotě výpalu na obr. 26 bylo zjištěno, že z uvedených výsledků XRD nelze určit vliv krystalických mineralogických fází na pevnost žárobetonu. Množství jednotlivých fází je u porovnávaných vzorků do teploty 600 °C přibližně stejné a od této teploty se liší nepatrně. To je dáno také tím, že přítomné krystalické fáze jsou do této teploty především fáze, kterými bylo tvořeno použité kamenivo. Mezi ně patří mullit, korund, křemen a cristobalit. Výkyvy v množství těchto fází v žárobetonech mohou být tedy způsobeny i momentálním rozložením kameniva při odběru vzorku. Vliv mohou mít i nečistoty obsažené v těchto kamenivech. Na vazbě se tedy pravděpodobně podílí především amorfni látky, které pomocí XRD nelze identifikovat, nebo i látky krystalické, jejichž množství je tak nízké, aby mohly být zaznamenány. Na největší pokles pevnosti při 600 °C však může mít vliv fáze $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, která vzniká při této teplotě v monoklinické modifikaci. Při následném zvýšení teploty na 800 °C přechází v tetragonální modifikaci také se snížením pevnosti. Při vymizení této fáze při 1 000 °C začne docházet k opětovnému zvyšování pevnosti žárobetonu v tlaku. Pevnost v tlaku začíná narůstat se vznikající fází $\text{Ca}_9\text{Al}(\text{PO}_4)_7$. Tyto změny byly pro vzorky č. 2, 6, 15 a 17 společně a nelze z nich tedy posoudit rozdíly pevností v tlaku mezi těmito vzorky. Pouze u vzorku č. 17 s metakaolinem byl v oblasti nejvyšší pevnosti při 400 °C zaznamenán vyšší obsah křemene a poté při teplotách 1 000 a 1 100 °C bylo u tohoto vzorku pozorováno zvýšené množství vznikajícího mullitu za větších pevností než u ostatních vzorků.

ZÁVĚR

Tato diplomová práce se zabývala studiem pojivového systému pro žárobetony na bázi kyseliny fosforečné a hlinitanového cementu. Cílem této diplomové práce bylo zvýšit pevnosti pojivového systému žárobetonů ve středních oblastech teplot 800–1 100 °C. Návrh složení sledované žárobetonové směsi vycházel z komerčně vyráběného chemicky vázaného žárobetonu. Připravená zkušební tělesa byla vypalována při teplotě 1 000 °C a byla u nich především sledována pevnost v tlaku. U základního nevypáleného vzorku byla provedena simultánní termogravimetrická a diferenční termická analýza. Byla také provedena série výpalů vybraných vzorků při teplotách 110–1 100 °C. U těchto vzorků byla kromě měření pevnosti provedena i prášková rentgenová difrakční analýza. U čerstvě připravených žárobetonových směsí byla také sledována konzistence (hodnota sednutí) žárobetonu stanovená metodou sednutí na strásacím stolku.

Prvním cílem práce bylo připravit žárobetony s různým množstvím hlinitanového cementu a kyseliny fosforečné, určit vliv množství těchto komponent na pevnost a zvolit vhodnou směs pro přípravu následujících vzorků. Při pozorování vlivu množství hlinitanového cementu v rozsahu 3,0–4,5 % a 55,2% kyseliny fosforečné v rozsahu 13–15 % bylo zjištěno, že s vyšším obsahem hlinitanového cementu pevnost v tlaku roste a s vyšším obsahem kyseliny fosforečné se pevnost v tlaku snižovala. V aplikacích těchto žárobetonů je použití většího množství cementu, než v uvedeném rozsahu, nežádoucí a při nižším množství se prodlužuje doba tuhnutí. Snížení pevnosti v tlaku žárobetonů s vyšším množstvím kyseliny fosforečné bylo způsobeno tím, že při vyšším obsahu kyseliny byl větší i vodní součinitel, jehož vyšší hodnota pevnost betonu snižuje. Bylo také pozorováno, že vzorky s vyšší pevností mají nižší hodnotu sednutí, což má vliv na jejich horší zpracovatelnost. Pro přípravu dalších vzorků byla zvolena směs s 4% množstvím hlinitanového cementu a 15% množstvím 55,2% kyseliny fosforečné.

Dalším cílem práce bylo vyzkoušet řadu příměsí a určit jejich vliv na pevnost žárobetonu. V žárobetonové směsi bylo vyzkoušeno 15 různých příměsí v množství 4 %. Vyzkoušenými příměsmi byly andalusit, bílá a šedá mikrosilika, hydrát hlinitý, kalcinovaný bauxit mletý a ve frakci 0–4 mm, kaolin, kyanit, metakaolin, oxid hořečnatý, oxid vápenatý, srážená silika, tavený a tabulární korund a vysokoteplotní popílek. S 4% použitým množstvím nebylo možné u 3 příměsí (oxid hořečnatý, oxid vápenatý, srážená silika) připravit zkušební tělesa, a proto byly připraveny s množstvím 0,5 a 1 %. U zbylých 12 příměsí bylo dosaženo vyšší pevnosti v tlaku po výpalu žárobetonu na 1 000 °C než u základního vzorku. Nejvyšších pevností v tlaku bylo dosaženo u vzorků obsahujících metakaolin a šedou mikrosiliku.

Dílčím úkolem práce bylo také určit vliv použití plastifikátorů na pevnost a zpracovatelnost žárobetonu. Byl sledován vliv plastifikátorů na polyfosfonátové, polykarboxylátové a lignosulfonátové bázi. Při zachování stejného množství kyseliny fosforečné (vodního součinitele) došlo u všech vzorků přidáním plastifikátoru ke snížení pevnosti v tlaku z původní hodnoty. Nejmenšího snížení pevnosti a vyhovujícím zvýšení hodnoty sednutí bylo dosaženo u vzorku s polyfosfonátovým plastifikátorem. Použití plastifikátorů při zachování stejného vodního součinitele tedy není vhodné pro zvýšení pevnosti. Jejich aplikace však může být prospěšná ve směsích, které jsou za běžných podmínek obtížně zpracovatelné. Pro zvýšení pevnosti použitím plastifikátorů by však bylo potřeba najít vhodný typ plastifikátoru a optimalizovat množství kyseliny fosforečné při jeho použití.

Dalším dílčím úkolem bylo určit vliv doby a způsobu uložení na pevnost žárobetonu. Sledován byl vliv uložení zkušebních těles před výpalem nebo po výpalu ve fólii, ve vlhkostní komoře a na vzduchu po dobu 75 dní. Pevnosti v tlaku vzorků uložených po výpalu byly ovlivněny vlhkostí. Nejvíce se zvětšila pevnost u vzorku uloženém ve vlhkostní komoře. U vzorku uloženém na vzduchu také došlo ke zvýšení pevnosti, protože na něj působila v menší míře vzdušná vlhkost, a pevnost vzorku neprodyšně zabaleného do fólie po výpalu se nezměnila. U všech vzorků uložených po odformování došlo k většímu zvýšení pevnosti v tlaku než u vzorků uložených po výpalu, což bylo způsobeno delší hydratací hlinitanového cementu.

Hlavním cílem práce bylo zvýšit pevnosti žárobetonů ve střední teplotní oblasti 800–1 100 °C, a proto bylo sledováno teplotní chování vybraných vzorků žárobetonů v teplotním intervalu 110–1 100 °C. Pro toto sledování byly vybrány vzorky s nejvyššími dosaženými pevnostmi v tlaku při teplotě výpalu 1 000 °C, tedy vzorky s šedou mikrosilikou a s metakaolinem. Pro porovnání byly vybrány také vzorek základní směsi a vzorek s andalusitem. Z naměřených hodnot pevností bylo zjištěno, že přidáním příměsí došlo k navýšení pevností v tlaku oproti základní směsi v celém teplotním intervalu. Nejvyšších pevností bylo dosaženo u vzorku s metakaolinem, u kterého byl však v porovnání s pevností při 400 °C zaznamenán největší pokles pevností v oblasti teplot 600–1 000 °C. U základní směsi a u směsi s andalusitem také docházelo k mírnějšímu pevnostnímu poklesu v této teplotní oblasti. Celkového zvýšení pevností ve střední oblasti teplot 800–1 100 °C bylo dosaženo u vzorku s příměsí šedé mikrosiliky. Tento vzorek také vykazoval stabilní pevnostní chování v celém teplotním intervalu vypalovacích teplot 110–1 100 °C.

Posledním cílem práce bylo objasnit důvod snížení pevností v oblasti teplot 800–1 100 °C, a proto za účelem zjištění probíhajících fyzikálních a chemických změn v průběhu výpalu žárobetonů byla provedena simultánní termogravimetrická a diferenční termická analýza. Pomocí těchto analýz bylo možné pozorovat proces vypařování vody, pravděpodobný vznik polyfosfátové vazby při 150 °C a možnou krystalizaci difosfátu $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ při 647 °C. Změny hydrátů hlinitanového cementu ovšem nebylo možné zaznamenat kvůli nízkému množství hlinitanového cementu v žárobetonu (4 %) a velkému množství tepelně stabilního kameniva.

Pro objasnění důvodu snížení pevnosti ve střední oblasti teplot byly také vzorky žárobetonů vypálených v intervalu 110–1 100 °C analyzovány pomocí práškové rentgenové difrakční analýzy a bylo porovnáno měnící se množství jednotlivých fází mezi těmito vzorky. Množství jednotlivých fází se u porovnávaných vzorků do teploty 600 °C neměnilo a od této teploty se změnilo pouze nepatrně. U všech porovnávaných vzorků se vyskytovaly stejné fáze v podobných množstvích a nebylo tedy možné posoudit jejich vliv na snižující se pevnost ve středních oblastech teplot. To bylo způsobeno tím, že většina analyzovaných fází odpovídala především fázím obsažených v kamenivu (mullit, korund, křemen a cristobalit). Na vazbě žárobetonů se tedy pravděpodobně podílí především amorfní látky nebo látky rentgenoamorfni, které pomocí práškové rentgenové difrakční analýzy nelze identifikovat, nebo i látky krystalické, jejichž malé množství však nebylo možné detekovat. Podle literatury dochází k poklesu pevností ve středních oblastech teplot vlivem rozpadu hydrátů hlinitanového cementu.

V této diplomové práci bylo dosaženo zvýšení pevností žárobetonů pojených hlinitanovým cementem a kyselinou fosforečnou v oblasti teplot 800–1 100 °C přidáním různých příměsí. Největší vliv na zvýšení pevnosti měly příměsi metakaolin a šedá mikrosilika. Příčinu ovlivnění pevností těmito příměsemi však nebylo možné plně objasnit, protože pojivové fáze byly zastíněny větším množstvím fází obsažených v kamenivu. Pro úplné objasnění této příčiny při dalším výzkumu by tedy bylo vhodné použít pouze jednofázové kamenivo (např. korund), nebo se zabývat studiem pouze pojivového systému bez ovlivnění kamenivem.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] HANYKÝŘ, Vladimír a Jaroslav KUTZENDÖRFER. *Technologie keramiky*. Praha: Silikátový svaz, 2008. ISBN 978-80-86821-48-1.
- [2] HERAINOVÁ, Marcela. *Žárovzdorné materiály*. 2. vyd. Praha: Silikátový svaz, 2007. Učebnice pro střední odborné školy (Silikátový svaz). ISBN 80-868-2146-3.
- [3] KLEBSA, Vladimír a Vlastimil HOTAŘ. *Silikáty, sklo, žárovzdorné materiály*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2005. ISBN 80-708-3949-X.
- [4] KUTZENDÖRFER, Jaroslav a František TOMŠŮ. *Žárovzdorné materiály*. Díl I., Základní pojmy, rozdělení, vlastnosti. Praha: ČSVTS - Silikátová společnost České republiky, 2008. ISBN 978-80-02-02076-9.
- [5] STAROŇ, Jozef a František TOMŠŮ. *Žárovzdorné materiály: výroba, vlastnosti a použití*. Bratislava: Alfa, 1992. ISBN 80-05-01023-0.
- [6] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. 2. upravené vydání. Praha: SNTL, ALFA, 1988, 516 s.
- [7] LANG, Karel. *Žárovzdorné materiály*. Díl II., Hlinitokřemičité materiály. Praha: ČSVTS - Silikátová společnost České republiky, 2010. ISBN 978-80-02-02244-2.
- [8] REJČ, Rudolf. *Žárovzdorné materiály: určeno pro posluchače hutnické fakulty*. Ostrava: Vysoká škola báňská, 1973.
- [9] KUTZENDÖRFER, Jaroslav. *Žárovzdorné materiály II*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1995. ISBN 80-7080-246-4.
- [10] TOMŠŮ, František a Štefan PALČO. *Žárovzdorné materiály*. Díl IV., Netvarové žárovzdorné materiály. Praha: ČSVTS - Silikátová společnost České republiky, 2009. ISBN 978-80-02-02170-4.
- [11] *Výkladový slovník z oborů keramiky, žárovzdorných materiálů, skla a maltovin*. Rozšířené vydání. Praha: Silikátová společnost České republiky, 2018. ISBN 978-80-02-02795-9.
- [12] ŠATAVA, Vladimír. *Fyzikální chemie silikátů. II*. Praha: VŠCHT, 1987, 207 s.
- [13] ČSN EN ISO 1927-1. *Žárovzdorné výrobky netvarové (monolitické) - Část 1: Úvodní ustanovení a klasifikace*. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2013.
- [14] KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH. *Úvod do studia materiálů*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 80-708-0568-4.
- [15] SVOBODA, Luboš. *Stavební hmoty*. Bratislava: Jaga, 2004. ISBN 80-807-6007-1.
- [16] ČSN EN 14647. *Hlinitanový cement - Složení, specifikace a kritéria shody*. Český normalizační institut, 2006.
- [17] ŠAUMAN, Zdeněk. *Maltoviny I*. Brno: PC-DIR, 1993. ISBN 80-214-0509-0.
- [18] ANTONOVIČ, Valentin, Jadvyga KERIENĚ, Renata BORIS a Marius ALEKNEVIČIUS. The Effect of Temperature on the Formation of the Hydrated Calcium Aluminate Cement Structure. *Procedia Engineering*. 2013, 57, 99-106. DOI: 10.1016/j.proeng.2013.04.015. ISSN 18777058. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1877705813007455>
- [19] SHANG, Xuejun, Guotian YE, Yaqian ZHANG, Huanhuan LI a Dan HOU. Effect of micro-sized alumina powder on the hydration products of calcium aluminate cement at

- 40 °C. *Ceramics International*. 2016, 42(13), 14391-14394. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.06.005. ISSN 02728842. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884216308380>
- [20] BUDNIKOV, Petro Petrovyč. *Technologie keramiky a žáruvzdorného zboží*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1960.
- [21] NEKRASOV, K. D. *Žáruvzdorné betony, jejich vlastnosti a použití: určeno pro projektanty a provoz. inženýry ... věd. pracovníky*. Praha: Průmyslové vydavatelství, 1953. Knižnice stavebního průmyslu.
- [22] VIKTORA, Eugen. *Žáruvzdorné betony do široké praxe*. Praha: Svět sovětů, 1964. Na pomoc aktivu SČSP.
- [23] BRANDSTETR, J a J HAVLICA. Phase composition of solid residues of fluidized bed coal combustion, quality tests, and application possibilities. *Chemical Papers* [online]. VERSITA, 1996, 50(4), 188-194 [cit. 2020-04-27]. ISSN 0366-6352.
- [24] LEDEREROVÁ, Jaroslava. Využití průmyslových odpadních materiálů při výrobě stavebních hmot. *Časopis stavebnictví* [online]. 2008, č. 4 [cit. 2020-04-27]. Dostupné z: http://www.casopisstavebnictvi.cz/vyuziti-prumyslovych-odpadnichmaterialu-pri-vyrobe-stavebnich-hmot_N753
- [25] ROVNANÍKOVÁ, Pavla a Pavel ROVNANÍK. *Stavební chemie*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2005. ISBN 80-720-4409-5.
- [26] KHALIQ, Wasim a Hammad Anis KHAN. High temperature material properties of calcium aluminate cement concrete. *Construction and Building Materials*. 2015, 94, 475-487. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.07.023. ISSN 09500618. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061815300490>
- [27] KRIVOBORODOV, Yu. R., S. V. SAMCHENKO a T. V. KUZNETSOVA. Structural Changes in Refractory Calcium Aluminate Cement Concrete. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2018, 59(2), 151-155. DOI: 10.1007/s11148-018-0197-1. ISSN 1083-4877. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s11148-018-0197-1>
- [28] WANG, Yulong, Xiangcheng LI, Boquan ZHU a Pingan CHEN. Microstructure evolution during the heating process and its effect on the elastic properties of CAC-bonded alumina castables. *Ceramics International*. 2016, 42(9), 11355-11362. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.04.058. ISSN 02728842. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884216304539>
- [29] GAO, Song, Peixiong ZHANG, Na LI, Ju ZHANG, Jian LUAN, Guotian YE a Guihua LIAO. Effect of CAC content on the strength of castables at temperatures between 300 and 1000 °C. *Ceramics International*. 2020. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.03.024. ISSN 02728842. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884220306428>
- [30] VORONKOV, M. E., A. S. BRYKOV, O. K. NEKRASOVA a S. S. PAVLOV. Effect of Pyrocatechin on the Properties of Cement-Free Refractory Concrete Mixtures Based on Silica-Containing Colloidal Binders. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2019, 59(5), 545-548. DOI: 10.1007/s11148-019-00268-3. ISSN 1083-4877. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s11148-019-00268-3>

- [31] ZHANG, Peixiong, Na LI, Jian LUAN, Song GAO a Guotian YE. Relationship between the strength and microstructure of CAC-bonded castables under intermediate temperatures. *Ceramics International*. 2020, 46(1), 888-892. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.09.046. ISSN 02728842. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884219325751>
- [32] AUVRAY, Jean-Michel, Christian GAULT a Marc HUGER. Evolution of elastic properties and microstructural changes versus temperature in bonding phases of alumina and alumina–magnesia refractory castables. *Journal of the European Ceramic Society*. 2007, 27(12), 3489-3496. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.01.016. ISSN 09552219. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221907002282>
- [33] BARADARAN-NASIRI, Ardalan a Mahdi NEMATZADEH. The effect of elevated temperatures on the mechanical properties of concrete with fine recycled refractory brick aggregate and aluminate cement. *Construction and Building Materials*. 2017, 147, 865-875. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.04.138. ISSN 09500618. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061817308024>
- [34] BAREIRO, Walter Gabriel, Flávio DE ANDRADE SILVA, Elisa Dominguez SOTELINO a Otávio da Fonseca Martins GOMES. The influence of alumina content on the chemical and mechanical behavior of refractory concretes fired at different temperatures. *Construction and Building Materials*. 2018, 187, 1214-1223. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.08.065. ISSN 09500618. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061818319962>
- [35] ŠKVÁRA, František. *Technologie anorganických pojiv I / Část 2., vzdušné maltoviny, ostatní anorganická pojiva, technologické výpočty*. Praha: VŠCHT, 1995, 150 s. ISBN 8070802243.
- [36] WAGH, Arun S. *Chemically bonded phosphate ceramics: twenty-first century materials with diverse applications*. Oxford: Elsevier, 2004, 283 s. : il. ISBN 0-08-044505-5.
- [37] PTÁČEK, Petr. *Apatites and their Synthetic Analogues - Synthesis, Structure, Properties and Applications*. InTechOpen, 2016. ISBN 978-953-51-2265-4.
- [38] LUZ, A.P., D.T. GOMES a V.C. PANDOLFELLI. High-alumina phosphate-bonded refractory castables: Al(OH)₃ sources and their effects. *Ceramics International*. 2015, 41(7), 9041-9050. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.03.276. ISSN 02728842. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884215006926>
- [39] BIAN, Jian-Jiang, Dong-Wan KIM a Kug-Sun HONG. Phase transformation and sintering behavior of Ca₂P₂O₇. *Materials Letters*. 2004, 58(3-4), 347-351. DOI: 10.1016/S0167-577X(03)00498-1. ISSN 0167577X. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X03004981>
- [40] ZYMAN, Zoltan, Anton GONCHARENKO a Dmytro ROKHMISTROV. Kinetics and mechanisms of the transformation of precipitated amorphous calcium phosphate with a Ca/P ratio of 1: 1 to calcium pyrophosphates. *Journal of Crystal Growth*. 2017, 478, 117-122. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2017.08.031. ISSN 00220248. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022024817305249>
- [41] ZYMAN, Zoltan, Anton GONCHARENKO, Olha KHAVRONIUK a Dmytro ROKHMISTROV. Crystallization of metastable and stable phases from hydrolyzed by

rinsing precipitated amorphous calcium phosphates with a given Ca/P ratio of 1: 1.
Journal of Crystal Growth. 2020, 535. DOI: 10.1016/j.jcrysgr.2020.125547. ISSN
00220248. Dostupné také z:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022024820300701>

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

A	Al_2O_3
C	CaO
DTA	diferenční termická analýza
F	Fe_2O_3
H	H_2O
S	SiO_2
TG	termogravimetrie
XRD	rentgenová difrakční analýza