

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

**BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY** 

# FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

# ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

# TEPELNĚ IZOLAČNÍ LITÉ ŽÁROVZDORNÉ MATERIÁLY

HEAT INSULATING MOULDED REFRACTORY MATERIALS

# ZKRÁCENÁ VERZE DIZERTAČNÍ PRÁCE

SUMMARY OF DOCTORAL THESIS

# AUTOR PRÁCE

Ing. Radoslav Novotný

ŠKOLITEL SUPERVISOR

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.

### **BRNO 2016**

# KLÍČOVÁ SLOVA

Izolační žárobeton, lehčení, pěna, tenzid, hlinitanový cement, kaolin

### **KEYWORDS**

Insulating castables, foaming, foam, surfactant, calcium aluminate cement, kaolin

NOVOTNÝ, Radoslav Tepelně izolační lité žárovzdorné materiály: dizertační práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav chemie materiálů, 2016. 42 s. Vedoucí práce byl prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.

# OBSAH

1	Тоо	ratická část	6
T	11	Žárobetony	í
	1.1	1 1 1 Bozdělení žárobetonů	6
		1.1.2 Poijva - cementy	f
		1 1 3 Hydratovatelné oxidy	-
		1.1.4 Nevazebná složka matrix	8
	1.2	Ostřiva	(
		1.2.1 Lehčená ostřiva	(
	1.3	Izolační žárobetony	(
		1.3.1 Tepelné vlastnosti	ć
		1.3.2 Lehčení žárobetonů napěňováním	11
2	Cíle	e práce	18
3	Ρου	žité metody	<b>1</b> 4
	3.1	Reologie	14
	3.2	Analýza stability pěny a snímky vzorků	14
	3.3	Izotermická kalorimetrie	14
	3.4	Analýza mechanických vlastností	14
	3.5	Optická a elektronová mikroskopie	15
	3.6	Rentgenová difrakční analýza	15
	3.7	Porozita	15
	3.8	Meření tepelné vodivosti	15
	3.9	TG-DTA analýza	15
4	Výs	ledky práce	16
	4.1	Ztekucení kaolinové suspenze	16
	4.2	Příprava vodné pěny její stabilita a stabilizace	1(
		4.2.1 Stabilita pěny	1(
	4.3	Vliv komponent žárobetonu na hydrataci CAC	18
		4.3.1 Tenzid BASF - FOAM GA 285	18
		4.3.2 Tenzid Schäumungsmittel W 53	20
		4.3.3 Matrix	20
	4.4	Kaolinový ŽB lehčený pěnou	23
		4.4.1 Pojivo žárobetonu	23
	4.5	Mullitový ŽB lehčený SCHM	25

		4.5.1	Koncentrační závislost SCHM	26				
		4.5.2	Vliv doby vylehčování	26				
	4.6	Komb	inace kaolinového a mullitového žárobetonu	28				
5	Záv	ěr		31				
Literatura 33								
Cı	irric	ulum v	vitae	37				
Al	ostra	$\mathbf{kt}$		43				

# ÚVOD

Lité tepelně izolační žárovzdorné materiály v praxi nabývají stále většího významu ruku a postupně nahrazují materiály tvarové. V mnoha aplikacích jsou již dnes nenahraditelné. Výhodou netvarových žáromateriálů a žárobetonových prefabrikátů je především snadná a rychlá instalace, snadná konstrukce jednoduchých i složitých vyzdívek, které mohou získat potřebné parametry až v průběhu prvního výpalu. Takovéto typy materiálů také umožňují snadné opravy torkretováním nebo doléváním porušených částí. Při jejich aplikaci vzniká menší množství spár, což přispívá k vyšší stabilitě konstrukce a v neposlední řadě mohou dosahovat lepších fyzikálněmechanických parametrů.

Všechny technologie probíhající za vysokých teplot jsou energeticky velice náročné a tedy i ekonomicky nákladné. Zásadního snížení nákladů můžeme dosáhnout aplikací vhodně zvolené izolační vyzdívky agregátů.

Snížit tepelnou vodivost materiálu je možné několika způsoby. Jedním z nich je použití surovin, které mají samy nízkou tepelnou vodivost. Nicméně stále se tyto keramické suroviny pohybují s tepelnou vodivostí v oblasti jednotek  $W \cdot K^{-1} \cdot m^{-1}$ . Tepelná vodivost je způsobena přenosem kinetické energie atomů v materiálu, je pro další snížení tepelné vodivosti nutné sáhnout po méně kompaktním systému. Tímto mohou být kapaliny, nicméně jejich použití a aplikace by byla problematická nebo spíše nesmyslná. Poslední možností je využít plynů, tzn. velmi řídkého systému s nízkou tepelnou vodivostí (setiny  $W \cdot K^{-1} \cdot m^{-1}$ ). Jeden z nejdostupnějších plynů je tedy vzduch, který je všudepřítomný a není potřeba nijak složitě distribuovat. Nejjednodušší možností je vytvořit skelet z tuhé látky, která bude obsahovat co nejvíce plynné fáze.

Tyto materiály lze připravit několika způsoby. V přírodě existují materiály jako perlit nebo vermikulit, které během ohřevu dehydratují a uvolňěná voda v nich vytvoří porozitu. Takové látky se následně použijí jako ostřivo, které žárobeton vylehčí. Nicméně problémem těchto látek je jejich nízká objemová hmotnost (OH), která je spojená s transportem velkého objemu materiálu. Další možnstí je využítí látek, které jsou tuhé nebo kapalné a během výpalu se přemění na plynou. Po výpalu v zůstane v materiálu dutina, která má tvar původní tuhé částice. Tyto látky se obecně nazývají vyhořívací přísady. Můžeme do nich řadit například odpadní suroviny jako jsou dřevní piliny, u kterých je problematické zajistit z dlouhodobého hlediska stabilní vlastnosti.

Ideálním způsobem vylehčování je vhánět nebo vmíchávat vzduch přímo do suspenze v místě přípravy žárobetonu. Toto je umožněno tenzidy, které vytvoří stabilní pěnu. Pomocí cementu, který pěnu zafixuje, a lze dosáhnout cílené pěnové struktury žárobetonu.

# 1 TEORETICKÁ ČÁST

# 1.1 Žárobetony

Jedná se materiál velmi podobný klasickému betonu, obsahuje pojivo, kamenivo (ostřivo) a vodu. Liší se v surovinovém složení, které je závislé na konkrétních požadavcích. Nachází zde uplatnění hlinitanový cement (CAC), který narozdíl od portlandského cementu (PC) vyniká žárovzdorností. ŽB se používá převážně k výrobě monolitických vyzdívek.[1]

Možné typy vazeb v žárobetonech[2][3]:

- 1. Hydraulická vazba Tuhnutí a tvrdnutí probíhá za pokojové teploty
- 2. Keramická vazba Tvrdnutí a slinování probíhá při výpalu
- 3. Chemická bazba Anorganická nebo anorganicko-organická, ale bez hydraulické reakce při pokojové nebo zvýšené teplotě. Typickým zástupcem je fosfátová vazba
- 4. Organická vazba Tuhnutí a tvrdnutí probíhá za pokojové nebo zvýšené teploty

### 1.1.1 Rozdělení žárobetonů

#### Dle obsahu cementu

- Konvenční  $\rightarrow 20-30$  % CAC [4]
- Střední obsah cementu $\rightarrow$  10–15 % CAC [4]
- Nízký obsah cementu $\rightarrow$  3–8 % CAC [4]
- Ultranízký obsah cementu $\rightarrow$ až 2 % CAC [5]
- Bezcementové  $\rightarrow < 0.5 \%$  CAC [6]

#### Dle reologických vlastností

- Vibračně zhutnitelné 30 % matrix + vysoký obsah hrubozrného ostřiva [7]
- Lité -40 % matrix + ztekucující aditiva [8]
- Čerpatelné 45 % matrix + všechny sutoviny jsou jemně mleté [9]

### 1.1.2 Pojiva - cementy

Cementy jsou jemně mleté anorganické materiály, které po smíchání s vodou vytváří kaši, která důsledku hydraulické reakce tuhne a tvrdne. Po předchozím zatuhnutí na vzduchu dále tuhne a tvrdne i pod vodou, při zachování pevnosti a stability.[1]

Složení	Šedý PC	Low HC	Medium HC	Bílý HC	Bílý high HC
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4-6	36 - 42	48-60	65 - 75	80-82
CaO	63 - 67	36 - 40	36 - 40	25 - 30	15 - 20
$\mathrm{SiO}_2$	19 - 23	3 - 8	3-8	< 0,5	< 0,5
$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$	2 - 3,5	12 - 20	1 - 3	< 0,5	< 0,2
$\mathrm{TiO}_2$	< 0,5	2	3	-	-
MgO	1	1	0,1	-	-

Tab. 1.1: Chemické složení cementů[10]

#### Portlandský cement

Nízká teplotní odolnost klasického portlandského cementu (PC) je způsobena obsahem portlanditu, který se nad teplotou 500 °C rozkládá dle reakce 1.1.[11] Někdy je PC cíleně přidáván do ŽB pro tvorbu nových fází.[10]

$$Ca(OH)_2 \leftrightarrow CaO + H_2O$$
 (1.1)

#### Hlinitanový cement

Hlinitanový cement (CAC) je univerzální cement používaný ve speciálních aplikacích, které využívají jeho chemické odolnosti, vysoké pevnosti, žárovzdornosti, odolnosti proti otěru, aj..[10]

V hlinitanovém cementu se během hydratace netvoří  $Ca(OH)_2$  a tím nedochází k jeho rozrušování rehydratací vzniklého CaO, tak jako u PC.[10]

Se zvyšujícím se obsahem  $Al_2O_3$ , jak je uvedeno v tabulce (Tab.1.1), se v cementu snižuje obsah CaO a následně i obsah nízkotajících eutektik v připraveném materiálu.[12]

#### Strontnatý a barnatý cement

Strontnatý cement je velmi podobný klasickému CAC, ve kterém je nahrazen atom  $Ca^{2+}$  atomem  $Sr^{2+}$ . Hlavní cemenová fáze stroncium aluminát (SrA) má přibližně o 200 °C vyšší teplotu tání, než fáze kalcium aluminát (CA), a tím ji předurčuje lepší žárovzdorné vlastnosti.[13]

#### 1.1.3 Hydratovatelné oxidy

Hydratovatelné oxidy jsou významné z hlediska jejich velmi nízkého obsahu CaO, který se pohybuje v desetinách procent. Hydratace probíhá ihned po kontaktu vody s povrchem částic a má za následek rychlé tuhnutí systému.[14] Mezi zástupce patří například hydratovatelný  $Al_2O_3$ . Jedná se o kalcinovaný  $Al(OH)_3$  s vysokou povrchovou energií a vykazuje značnou reaktivitu. Při styku s vodou okamžitě rehydratuje, přechází částečně v soly a gely. Následně krystalizuje za vzniku 1.2 fází hydroxidu hlinitého. Za mechanickou pevnost jsou zodpovědné o sebe zaklíněné krystaly boehmitu .[15]

 $Al_2O_3 + H_2O \rightarrow amorfni \ gel \rightarrow pseudoboehmit \rightarrow boehmit \rightarrow bayerit$  (1.2)

#### 1.1.4 Nevazebná složka matrix

Nevazebná složka matrix jsou suroviny bez vlastních hydraulických vlastností. Ale může se případně účastnit hydratace v prostředí tuhnoucích hydraulických pojiv.

#### Křemičitý úlet

Křemičitý úlet obsahuje převážně kulovité částice amorfního oxidu křemičitého menšího než 1  $\mu$ m. Mikrosilika v ŽB není založena pouze na principu reaktivní látky, ale určitá frakce reaguje s hlinitanovým cementem a vodou za vzniku hydratačních produktů ve formě C–A–S–H fází. Tyto fáze mají zeolitickou strukturu, jejich vzniklé množství závisí na čistotě mikrosiliky. Při výpalu se C–A–S–H fáze rozkládá na CAS<sub>2</sub> a kristobalit nebo křemen.[16]

#### Reaktivní Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Reaktivní  $Al_2O_3$  je žárovzdorný materiál, pomocí kterého lze připravovat LCC, ULCC a NCC a to i ve stavu SFC. Reaktivní  $Al_2O_3$  se připravuje z gibbsitu, který je získáván Bayerových způsobem z bauxitu. Reaktivní je ve smyslu slinování materiálu, které probíhá při teplotě o 100 - 200 °C nižší a schopnosti při slinovacích teplotách reagovat s ostatními složkami systému. Příkladem je tvorba mullitu při reakci s jílovými minerály nebo mikrosilikou.[17]

#### Metakaolin

Metakaolin se získává kalcinací kaolinitu či kaolinitických jílů při teplotách od 600 do 900 °C. Při této teplotě dochází ke vzniku metastabilní přechodné fáze, která narozdíl od minerálu kaolinitu téměř neobsahuje krystalickou strukturu, ale vykazuje spíše amorfní charakter.[1]

# 1.2 Ostřiva

Jsou materiály, které řídí reologii keramických těst a suspenzí a během výpalu ovlivňují smrštění a mechanické vlastnosti. Jedná se zpravidla o látky nepodléhajícá výrazným změnám během výpalu.[1]

### 1.2.1 Lehčená ostřiva

Lehčené ostřiva jsou látky, které mají za cíl snížit objemovou hmotnost připravovaného materiálu nahrazením původního hutného ostřiva.

- Expandovaný perlit [18]
- Pemza [19]
- Keramzit [20]
- Křemelina [21]
- Mikrosféry [22][23]
- Kuličkový korund [24]

# 1.3 Izolační žárobetony

Izolační materiály byly vyvinuty ve třicátých letech 19. století. Byly založené na dvou metodách. První bylo smísení suroviny s dřevěnými pilinami, které během výpalu vyhoří a vzniklá porozita je nositelem izolačních vlastností. Druhým typem byly materiály obsahující lehčená ostřiva.[3][2]

Izolační ŽB jsou charakteristické svojí nízkou tepelnou vodivostí a nízkým ztrátovým teplem, které snižují energetickou náročnost vysokoteplotních průmyslových zařízení.[2]

### 1.3.1 Tepelné vlastnosti

Tepelná vodivost<sup>1</sup> ŽVM nezávisí pouze na porozitě, ale také na velikosti pórů, tvaru pórů, jejich vzhledu (textura) a chemickém a mineralogickém složení. Fyzikální faktory ovlivňující tepelnou vodivost materiálu jsou: konvekční proudění plynů, záření při vyšších teplotách a tepelná vodivost tuhé fáze materiálu. Mikroporézní izolační materiál může dosahovat nižších tepelných vodivostí, než je tep. vodivost vzduchu.

 $<sup>^1</sup>$ Označuje schopnost látky, materiálu vést teplo. Představuje rychlost s jakou se šíří teplo z teplejší do chladnější části látky a je charakterizována součinitelem tepelné vodivosti.

#### Tepelná vodivost

Tepelné vlastnosti porézních materiálů jsou užitečné z hlediska jejich použití. Pokud jsou póry v materiálu dostatečně malé, je v nich potlačeno konvekční proudění plynu. Výsledný prostup tepla je pak součtem tepelného prostupu stěn pórů a jejich hran a plynu v nich obsažených. V průměru je  $\frac{1}{3}$  stěn pórů rovnoběžná s každou osou prostoru a proto může být tepelná vodivost popsaná vztahem 1.3.

$$\widetilde{\lambda} = \frac{1}{3} \left( \frac{\widetilde{\rho}}{\rho_s} \right) \cdot \lambda_s + \left( 1 - \left( \frac{\widetilde{\rho}}{\rho_s} \right) \right) \cdot \lambda_g \tag{1.3}$$

První člen na pravé straně vztahu 1.3 popisuje vedení tepla přes stěny a hrany póru (vodivost  $\lambda_s$ , kde  $\tilde{\rho}$  je objemová hustota materiálu jako celku a  $\rho_s$  je hustota tuhé fáze materiálu), druhý popisuje vedení tepla přes plyn obsažený v pórech (vodivost  $\lambda_g$ ; pro suchý vzduch  $\lambda_g = 0,025W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ ). Toto je adekvátní aproximace pro pěny o velmi nízké objemové hmotnosti. Jakmile stěny a hrany zabírají větší část objemu, tak hodnota  $\frac{\tilde{\rho}}{\rho_s}$  roste. Pro tento objemový zlomek zapsaný jako  $\frac{t^3}{L^3}$ nebo jako  $\left(\frac{\tilde{\rho}}{\rho_s}\right)^{\frac{3}{2}}$  je nutné vztah upravit na tvar 1.4:

$$\widetilde{\lambda} = \frac{1}{3} \left( \left( \frac{\widetilde{\rho}}{\rho_s} \right) + 2 \cdot \left( \frac{\widetilde{\rho}}{\rho_s} \right)^{\frac{3}{2}} \right) \cdot \lambda_s + \left( 1 - \left( \frac{\widetilde{\rho}}{\rho_s} \right) \right) \cdot \lambda_g \tag{1.4}$$

Při aplikaci na klasickou porézní keramiku lze příspěvek vedení přes plyn zanedbat. Tepelně izolační materiály mají nízkou hustotu a jejich celková tepelná vodivost se blíží tepelné vodivost vzduchu  $\lambda_g$ , tudíž je tento člen ve vztahu nezbytný.[3]

Tepelná difuzivita porézních struktur je pak definovaná vztehem 1.5:

$$a = \frac{\lambda}{\rho \cdot C_p} \tag{1.5}$$

Kde  $C_p$  je specifické teplo v  $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ . Specifické teplo  $\widetilde{C}_p$  je stejné jako má látka, ze které je materiál připraven. Při zanedbání příspěvku tepelné vodivosti pomocí plynu, pak můžeme tepelnou difuzivitu materiálu  $\widetilde{a}$  zapsat vztahem 1.6.

$$\widetilde{a} = \frac{\widetilde{\lambda}}{\widetilde{\rho} \cdot \widetilde{C}_p} \approx \frac{1}{3} \left( 1 + 2 \left( \frac{\widetilde{\rho}}{\rho_s} \right)^{\frac{1}{2}} \right) \cdot \frac{\lambda_s}{\rho_s \cdot C_{p,s}}$$
(1.6)

Je zajímavé, že tepelná difuzivita je téměř nezávislá na relativní hustotě materiálu.[3]

### 1.3.2 Lehčení žárobetonů napěňováním

Napěňování keramických suspenzí je založené na dispergaci plynu ve formě bublin v keramické suspenzi. Jsou dva základní postupy pěnění keramických suspenzí. Lehčení povrchově aktivní látkou nebo chemicky uvolněným plynem.[2]

#### Lehčení povrchově aktivní látkou

Metoda napěňování povrchově aktivní látkou je založena na přímém napěňování vody nebo keramické suspenze. Mohou se použít dva způsoby: v prvním případě se nejprve připraví vodná pěna a ta se následně zamíchá do připravené suspenze nebo se pěnotvorné činidlo přidá do suspenze a intenzívním mícháním se tato suspenze napění. Napěněná suspenze se pak odlévá do forem. Porozita je přímo úměrná množ-ství vzduchu, které se podaří do suspenze vmíchat.[25]

#### Stabilita a stárnutí pěn:

Vodné pěny jsou termodynamicky nestabilní systémy kapalina – plyn, ve kterých kontinuálně probíhá Osvaldovo stárnutí, odvodňování a praskání filmu za cílem snižování celkové energie systému. Tato destabilizace výrazně ovlivňuje velikost pórů, které se v čase srůstáním zvětšují. [26]

Odvodňování pěn je jev, na který má vliv gravitace. Kapalina stéká po stěnách bublin, ve spodních částech se zvyšuje její koncentrace. Plyn má tendenci stoupat vzhůru a koncentrovat se v horní vrstvě bublin. Ztenčená vrstva kapaliny má pak za následek náchylnost k praskání a slučování s vedlejšími bublinami. Pěnu nelze trvale stabilizovat, protože mechanismus destabilizace pěny je řízený rozdílem Laplaceova tlaku mezi bublinami o rozdílných velikostech. Rozdíl tlaku je dán rovnicí  $\Delta P = \frac{2 \cdot \gamma}{R}$ , kde R je velikost bubliny a  $\gamma$  je povrchová energie. Z toho vyplývá, že dochází k difúzi plynu mezi různě velkými bublinami a k takzvanému Osvaldovu stárnutí.[26]

#### Stabilizace pěn:

Ke stabilizaci vodných pěn se používají některé látky obsahující dlouhé řetězce, jako jsou povrchově aktivní látky, tuky, proteiny[27][28][29] nebo polymery. Tyto molekuly zpomalují stárnutí pěn vlivem jejich adsorpce na povrchu bublin a snižují povrchové napětí voda - vzduch. U pěny stabilizované pouze tenzidem dochází ke kolapsu pěny během několika minut, ale při stabilizaci pomocí proteinů může kolaps přijít až za několik hodin.[30] Proteiny jsou silně adsorbovány na rozhraní voda – plyn pomocí hydrofilní a hydrofobní části aminokyselin a dávají dobrou sterickou stabilizaci pěny.[31] Polymery jako stabilizátory jsou nejvhodnější, ty které mají opačný náboj než tenzid. Pro anionické tenzidy jsou vhodné polymery jako polyvinylamin, polyvinylformamid. Popřípadě polymery neionogenní jako polyoxyethylenglykolhexadecylether.[32]

# 2 CÍLE PRÁCE

Cílem disertační práce je nalézt techniku a připravit litý izolační žárovzdorný materiál, který bude dosahovat nízké objemové hmotnosti, odpovídající klasifikační teploty a pevnosti dle zamýšlené aplikace. Tento souhrnný cíl lze rozdělit na několik dílčích cílů:

- Charakterizace vstupních surovin
- Návrh vhodného procesu vylehčování keramické suspenze pro přípravu litých tepelně izolačních žárovzdorných materiálů
- Popis mechanismu stabilizace vylehčené keramické suspenze
- Řízení kinetiky tuhnutí pojiva, které zajistí fixaci struktury vylehčené keramické suspenze
- Charakterizace a popis připravených materiálů

# 3 POUŽITÉ METODY

### 3.1 Reologie

Měření reologie kaolinové suspenze bylo prováděno výtokovou metodou pomocí Fordova kelímku (vložka o průměru a délce 4 mm).[33] Analýza je založena na srovnávacím meření délky výtoku definovaného objemu suspenze přes trysku o výtokovém průměru 4 mm. S klesající vizkozitou suspenze dochází ke zkracování doby výtoku.[34]

## 3.2 Analýza stability pěny a snímky vzorků

Stabilita pěny byla sledována sekvenčním snímkováním degradace pěny v odměrných válcích pomocí jednooké zrcadlovky K100D Super (Pentax) se zoomovým objektivem o ohnisku 70–200 mm F 2,8 (Tamron). Stejnou sestavou byly vytvářeny všechny snímky mimo mikroskopie.

### 3.3 Izotermická kalorimetrie

Izotermickým kalorimetrem TAM<sub>AIR</sub> (TA Instruments) bylo sledováno tuhnutí pojiva v závislosti na aditivech a přísadách.[35] Měření probíhalo ve skleněných ampulích o objemu 15 ml s AdMix nástavcem.[36] Nástavec umožňuje odděleně natemperovat suchou složku, záměsovou vodu a následně je smíchat přímo uvnitř kalorimetru. Pomocí tohoto postupu měření, počátek kalorimetrické křivky neobsahuje temperační teplo, které zkresluje výsledky v prvních 20 min měření, které může částečně ovlivnit i polohu ostatních hydratačních píků.[37]

Kalorimetrické měření bylo prováděno za izotermní teploty 25 °C. Navážka cementu byla 2,65 g Secaru 71. Tato navážka byla zvolena pro omezenou kapacitu vodního rezervoáru (2 ml) v AdMix ampuli. Pro měření byla vybrána hodnota (w/c - 0,75).

### 3.4 Analýza mechanických vlastností

Mechanické vlastnosti, pevnost v tlaku (PTl) a pevnost v tahu za ohybu (PTO) byly analyzovány promocí univerzálního zkušebního stroje (Instron) na zkušebních vzorcích krychlového tvaru o délce stěny 3 cm (PTl) a kvádru o šířce a výšce 3 cm a délce 8 cm (PTO).

## 3.5 Optická a elektronová mikroskopie

Optická mikroskopie byla prováděna přístrojem Axio Observer Z1M (Zeiss), na vzorcích přibližně krychlového tvaru o délce stěny 3 cm. Snímky pomocí elektronové mikroskopie byly prováděny přístrojem EVO LS 10 (ZEISS) nebo JSM-7600F (JEOL) na vzorcích kvádrového tvaru o šířce a výšce 5 mm a délce 10 mm.

## 3.6 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza (XRD) byla prováděna na přístroji Empyrean (PANanalytical). Vzorky (přibližně 5 g) pro XRD analýzu byly připraveny mletím v laboratorním vibračním mlýnu (ZrO<sub>2</sub> miska) po dobu 30 s. Před analýzou byla reprezentativní část vzorku dokonale rozetřena v achátové třecí misce.

### 3.7 Porozita

Porozita kaolinového žárobetonu byla analyzována pomocí rtuťového prozimetru Poremaster (Quantachrome). Po porovnání výsledků této analýzy s elektronovu mikroskopií bylo zjištěno, že tato metoda nedává údaj o velkosti pórů, ale spíše o velikosti otvorů spojující sousedící póry mezi sebou (otevřenou porozitu).

Proto byla porozita měřena pomocí obrazové analýzy řezu vzorků. Snímání bylo prováděno pomocí optického mikroskopu Observer Z1M (Axio). Vzorek byl osvěcován ze dvou směrů pod nízkým úhlem. Snímky byly zpracovány v programu ImageJ. Obrazová analýza byla provedena pomocí rozšiřujícího balíčku Fiji v programu ImageJ.

## 3.8 Meření tepelné vodivosti

Tepelná vodivost připravených vzorků byla měřena kontaktní metodou za laboratorní teploty (klimatizovaná laboratoř na 25 °C) na tělesech určených pro mechanickou analýzu pomocí přístroje C – Therm (TCi).[38]

## 3.9 TG-DTA analýza

Pro sledování průběhu tepelného zpracování vzorků žárobetonů bylo použito několika metod termické analýzy.[39] V případě simultánní termogravimetrie a diferenční termické analýzy se měřící zařízení sestává s termického analyzátoru SDT Q600 (TA Instruments).

# 4 VÝSLEDKY PRÁCE

### 4.1 Ztekucení kaolinové suspenze

Pro přípravu litých žárobetonů je pseudoplastické chování kaolinové supenze nežádoucí. Standardním postupem je ztekucování kaolinové suspenze pomocí výměny iontů  $Ca^{2+}$  a  $Mg^{2+}$  za ionty alkalických kovů. Dále bylo otestováno ztekucování kaolinu pomocí povrchově aktivních látek (superplastifikátorů). Z otestovaných uhličitanů alkalických kovů a různých typů SP, se nejvíce odvědčil SP na bázi polynaftalensulfonanu CE40W.

Byla vytvořena série vzorků s obsahem 0,25 % a od 8 % SP. Nejvyšší ztekucení bylo pozorováno při 2% přídavku SP ChrysoFluid CE40W. Nicméně nešlo o výrazné ztekucení než v případě 1 % množštví, které bylo vybráno, jako optimální hodnota pro ztekucování kaolinové suspenze.

### 4.2 Příprava vodné pěny její stabilita a stabilizace

Vodná pěna byla připravena smísením komerčně dostupného tenzidu FOAM GA 285 nebo SCHM s vodou. Vytvoření pěny bylo provedeno pomocí kuchyňského šlehače v kádince.

#### 4.2.1 Stabilita pěny

Výsledky stability tenzidu FOAM GA 285 jsou uvedena v grafu<sup>1</sup> (Obr.4.1). Je patrné, že nejvyšší stabilita pěny byla při přídavku tenzidu 1 %, následně s rostoucím přídavkem stabilita klesala až po 5% přídavek. Zvýšením přídavku tenzidu FOAM GA 285 na 10 % se již stabilita pěny výrazně neměnila. Pro anionický tenzid dodecylsíran sodný byla publikována stabilita pěny v délce 90 min, která odpovídá pěně připravené z roztoku 1% tenzidu FOAM GA 285.[40] Rychlost odvodňování pěnového filmu byla ve všech přídavcích tenzidu téměř stejná. Po 20 min se objem kapaliny měnil jen nepatrně. Dle technického listu je pro pěnění suspenzí nejvhodnější přídavek tenzidu 5 %. Z hlediska stability čisté vodné pěny není tento přídavek optimální. Pro stabilitu vodné pěny je třeba výrazně méně tenzidu, než v případě pěn s rozpuštěnými látkami nebo tuhými částicemi. Dochází k sorpci tenzidu na částice, která způsobuje nedostatek tenzidu v rozhraní kapalina plyn. [41]

Data z měření stability pěny připravené z roztoku tenzidu SCHM jsou uvedena v grafu (Obr.4.2). Trend stability pěny je přibližně shodný s tenzidem FOAM GA 285.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Grafy jsou v práci koncipovány tak, že černé křivky (body) přísluší hlavní ose y a šedé křivky (body) vedlejší ose y.



Obr. 4.1: Vliv přídavku tenzidu FOAM GA 285 na stabilitu pěny



Obr. 4.2: Vliv přídavku tenzidu Schäumungsmittel W 53 na stabilitu pěny

Nicméně tenzid SCHM vytváří pěnu o mnohem vyšší stabilitě. Dle technického listu je optimální přídavek pro pěnění suspenzí 0,75 %. Tento přídavek vykazuje pokles objemu pěny o 25 % po 180 min. Rychlost odvodňování pěny probíhá přibližně prvních 40 min. Tenzid SCHM je velmi viskozní kapalina, pro dávkování bylo zvoleno použití injekční stříkačky s jehlou o průměru 0,7 mm. Při srovnání tenzidů lze konstatovat, že tenzid SCHM vytváří mnohem stabilnější (pěna vydrží být stabilní o 80 min déle) pěnu než tenzid FOAM GA 285.

## 4.3 Vliv komponent žárobetonu na hydrataci CAC

Tuhnutí pojiva v žárobetonu musí mít takovou rychlost, aby umožnilo zamíchání a odlití směsi s dostatečnou časovou rezervou (min 15 min). Na druhou stranu musí začít tuhnout dříve než se stane pěna nestabilní a projeví se její stárnutí. Z výše uvedených důvodů je třeba znát průběh a ovlivnění hydratace CAC jednotlivých složek žárobetonů, zejména pro tenzidy a stabilizátory, u kterých je možnost retardačního efektu.

#### 4.3.1 Tenzid BASF - FOAM GA 285

Výsledky kalorimetrického měření jsou uvedeny v grafu<sup>2</sup> (Obr.4.3). Tenzid FOAM GA 285 zkracuje indukční periodu CAC. Urychlující trend, vysvětlený dokonalejším smáčením částic, byl pozorován i pro portlanský cement.[42] K nejvýraznějšímu zkrácení indukční periody došlo mezi přídavkem tenzidu 1 a 2 % a to z 10 h na 2,5 h. Při přídavku 5 a více % tenzidu došlo ke zkrácení indukční periody přibližně na 2 h. Od přídavku tenzidu 2 % lze pozorovat na počátku hlavního hydratačního píku nové píky. Tyto píky zřejmě souvisejí s tvorbou fáze, která je nukleačním činidlem pro hydráty hlinitanového cementu. Tyto píky jsou způsobeny tenzidem, dokazuje to to výrazný trend viditelný se zvyšujícím se obsahem tenzidu. Nicméně pro tuto aplikaci není důležité jaký reakční produkt tyto píky charakterizuje a jejich popis může být předmětem dalšího studia. Celkové hydratační teplo po 48 h hydratace všech vzorků dosáhlo hodnot v rozsahu 407 - 435 J·g<sup>-1</sup> a lze konstatovat, že tenzid FOAM GA 285 nemá vliv na kvantitativní průběh hydratace.

 $<sup>^{2}</sup>$ Grafy jsou koncipovány podobně jako v případě stability pěny. Nicméně šedé křivky přísluší vedlejší ose x (osa nahoře) a y. Pozor! Pro přehlednost má v některých grafech vedlejší osa obrácené hodnoty.



Obr. 4.3: Ovlivnění hydratace CAC tenzidem FOAM GA 285



Obr. 4.4: Ovlivnění hydratace CAC tenzidem SCHM

#### 4.3.2 Tenzid Schäumungsmittel W 53

Tenzid SCHM také zkracuje indukční periodu Secaru 71 (Obr4.4). Při koncentraci 0,2-0,4 % zkrátí indukční periodu z 15 h (CAC bez tenzidu) na 8 h. Ovšem dochází ke zvýšení maxima tepelného toku hlavního hydratačního píku a zároveň ke snížení jeho šířky. Hydratace probíhá rychleji po kratší dobu proti referenčnímu vzorku (vzorek bez tenzidu). Vyšší přídavky tenzidu SCHM dále zkracují indukční periodu (vzorek s 1,5 % SCHM na < 2 h) a zároveň dochází k postupnému poklesu a rozšíření hlavních hydratačních píků. Celkové hydratační teplo se s přídavkem tenzidu do 0,4 % SCHM zvyšuje o 6,7 %, s dalším přídavkem tenzidu dochází k jeho poklesu až o 9 % při srovnání s referenčním vzorkem. Jako v předchozím případě to může být způsobeno lepším smáčením zrn cementu, tvorbou poréznějších hydratačních produktů, které by usnadňovali difúzi vody k nezhydratovaným zrnům cementu nebo se tenzid účastní hydratačních reakcí. S nejvyším přídavkem SCHM se na počátku hlavního hydratačního píku objevuje dvojpík stejně jako v případě tenzidu FOAM GA 285.

Při porovnání vlivu obou tenzidů na hydrataci CAC můžeme pozorovat podobnost ve zkracování indukční periody. Nicméně žádný přídavek tenzidu FOAM GA 285 nezvýšil hodnotu tepelného toku ani hodnotu celkového hydratačního tepla. Pouze v případě 10 % přídavku tenzidu došlo k vyrovnání hodnoty celkového hydratačního tepla s referenčním vzorkem. Zatímco tenzid SCHM v přídavcích 0,2 a 0,4 % zvýšil hodnotu tepelného toku i celkového hydratačního tepla.

Použité tenzidy v žárobetonu hydrataci hlinitanového cementu Secar 71 urychlují, nicméně ani v nejvyšších přídavcích tenzidů nedošlo ke zkrácení indukční periody pod 15 min, která by neumožňovala přípravu a odlití žárobetonu. Při nejvyšších SCHM i FOAM GA 285 je indukční perioda velice zkrácena a je nutné ověřit zda ostatní složky žárobetonu nezpůsobí další zkrácení nebo prodložení indukční periody, které by zmenožňovalo přípravu lehčeného žárobetonu.

#### 4.3.3 Matrix

#### Vliv kaolinu sedlec Ia na hydrataci CAC

Hydratující CAC velice ovlivňuje kaolin sedlec Ia. Výsledky izotermické kalorimetrie jsou uvedeny v grafu (Obr.4.5). Vzorek s obsahem 40 % kaolinu urychlil maximum hlavního hydratačního píku o 18,5 h. Vzorek s obsahem kaolinu 60 % maximum urychlil o 20 h. Při obsahu kaolinu 80 % došlo zcela k vymizení indukční periody CAC. Podobně výrazné urychlení hydratace hlinitanového cementu bylo pozorováno v případě přídavku uhlíkových vláken[43], které by se daly považovat svým tvarem za vzdáleně podobné lamelám kaolinitu.



Obr. 4.5: Vliv kaolinu na průběh hydratace CAC

Kaolin zvýšil celkové hydratační teplo cementu při nejvyšším přídavku o 6,5 %. Toto zvýšení je pravděpodobně způsobeno vyšší rychlostí hydratace, za měřený čas dospěla hydratace do vyššího stupně. Lze předpokládat, že po dlouhé době hydratace by došlo k vyrovnání hodnot celkového hydratačního tepla u všech vzorků. Můžeme konstatovat, že kaolin se hydratace jako takové neúčastní a výrazné urychlení hydratace je dáno fyzikální podstatou. Lamelární struktura kaolinu a velmi malé částice v systému fungují jako nukleační centrum pro precipitaci hydrátů CAC. Nejspíše se jedná o hrany a rohy lamel, protože u jiného měřeného materiálu s absencí lamelární struktury nebylo pozorováno urychlení hydratace za vymizení indukční periody. Literatura uvádí, že s rostoucí jemností inertních částic dochází k urychlování hydratace CAC, vzniká tzv. "filler efekt".[44]

#### Vliv křemičitého úletu

Mikrosilika hydrataci Secaru 71 ve všech případech urychluje, jak je uvedeno v grafu (Obr.4.6). Ovšem do 40 % se jedná o urychlení bez změny mechanismu, protože hydratační pík cementu nastává dříve a jeho tvar je přibližně shodný s píkem čistého cementu. Nicméně z celkového hydratačního tepla, které je u těchto vzorků vyšší můžeme usuzovat, že se mikrosilika hydratace cementu účastní. Jelikož s rostoucím obsahem mikrosiliky celkové hydratační teplo klesá, je zřejmé, že se jedná o děj spojený s obsahem cementu. Vzorek s obsahem 20 % mikrosiliky dosáhl celkového



Obr. 4.6: Vliv křemičitého úletu na hydrataci CAC

hydratačního tepla 524  $J \cdot g^{-1}$ , tedy o 19 % více než v případě vzorku bez mikrosiliky. Vzorek s 60% obsahem mikrosiliky další výrazné urychlení nezpůsobil a je zřejmě určitým přechodem k hydrataci vzorku s 80 % mikrosliliky. Při tomto obsahu došlo k vytvoření dvojpíku, který ukazuje na změnu mechanismu hydratace. V rámci prvního píku byla uvolněna přibližně třetina hydratačního tepla, které by mělo být dostatečné pro fixaci pěnové struktury, která zamezí stárnutí pěny.

Rivas a kol. prováděli analýzu hydratačních produktů CAC s různým obsahem mikrosiliky a došeli k závěru,že za zvýšené teploty je hlavním krystalickým produktem Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3-x</sub>(OH)<sub>4x</sub> (kde  $0 \le 3$ -x  $\ge 0,334$ ) a gibbsit. Dále byly detekovány amorfní hydráty Al(OH)<sub>3</sub> jako Al(OH)<sub>x</sub>, C-S-H a C-A-S-H.[45]

Změna mechanismu hydratace při obsahu 80 % mikrosiliky byla potvrzena pomocí in-situ XRD analýzy. V čase hydratace 0,5 h nebyl detekován žádný krystalický produkt hydratace (C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>). První detekce byla po 1 h hydratace a množství této fáze narůstalo až do 7 h, kde dosáhlo maxima. Od tohoto okamžiku nastalo rozpouštění této fáze až do 16 h, kdy nebyla téměř detekována. Nicméně při porovnání kalorimetrie s XRD analýzou je zřejmé, že druhý kalorimetrický pík souvisí s tvorbou fáze C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> a třetí pík s jejím zreagováním. Jelikož v systému nebyl detekován jiný krystalický hydratační produkt, je pravděpodobné, že došlo k tvorbě amorfního hydratačního produktu C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub> na úkor fáze C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>. Tento produkt potvrzuje i TG – DTA analýza, kdy byla tato fáze při teplotě 197,4 °C detekována.

Tab. 4.1: Porozita kaolinového ŽB vlivem stárnutí pěny

Délka míchání (min)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Porozita $D_{50}$ ( $\mu$ m)	247	180	152	141	127	120	118	122	129	125

Tab. 4.2: Surovinové složení kaolinového žárobetonu

Složení	Kaolin	Secar 71	CE40W	$\rm H_2O$	Pěna
(g)	180	20	2	100	600 (ml)

## 4.4 Kaolinový ŽB lehčený pěnou

#### 4.4.1 Pojivo žárobetonu

Pojivem ŽB byl CAC s obsahem  $Al_2O_3$  70 % (Secar 71). Pěna byla vytvořena z 5% roztoku tenzidu FOAM GA 285. Pro fixaci pěnové struktury a manipulační pevnosti surového ŽB je optimální obsah Secaru 71 10–15 %. Za minimální manipulační pevnost je považován stav, kdy nedochází k deformaci vzorku při odformování a jeho transpotru do sušárny. Princip fixace tohoto žárobetonu založena na výrazném urychlení hydratace CAC vlivem kaolinu za vymizení indukční periody. Surový žárobeton po vylehčení vodnou pěnou je velmi řídký a bez rychlé fixace dochází ke stárnutí pěny a zvětšování pórů. Cement hydratuje během míchání vylehčené suspenze, tím odjímá reologickou vodu. Zvyšování viskozity je také důsledkem zvyšující se koncentrace Ca<sup>2+</sup>, které jdou proti ztekucujícímu efektu Na<sup>+</sup> iontů. Na základě naměřených hodnot (Tab.4.1) lze konstatovat, že po 5 min míchání je suspenze již dostatečně viskózní a stabilní, aby se po odlití neprojevilo stárnutí pěny.

Základem žárobetonu na bázi kaolinu byla receptura o složení uvedeném v tabulce (Tab.4.2).

#### Tenzid FOAM GA 285

Vodná pěna byla připravená z roztoku tenzidu FOAM GA 285 o různých koncentracích. Výsledky jsou uvedeny v tabulce (Tab.4.3). Všechny vzorky byly vylehčeny 600 ml vodné pěny. Největšího vylehčení bylo dosaženo s koncentrací tenzidu 10 %. Při porovnání s 5% roztokem tenzidu se snížila OH kaolinového ŽB po výpalu pouze o 18 %. Koncentrace tenzidového roztoku 5 % byla vybrána jako nejvhodnější, která zahrnuje určitý kompromis mezi vylehčením a množstvím použitého tenzidu. Tato koncentrace byla použita o všech následujících vzorků s tenzidem FOAM GA 285.

Množství použité pěny (z 5% roztoku tenzidu FOAM GA 285) bylo zvoleno na základě výsledků uvedených v tabulce (Tab4.4) a na obrázcích (Obr.4.7 a Obr.4.8) pěnové struktury. Při porovnání struktury je patrné, že obsah pěny 600 ml v případě



Obr. 4.7: Struktura kaolinového ŽB (5 % FOAM GA 285, 600 ml pěny)



Obr. 4.8: Struktura kaolinového Ž<br/>B (5 % FOAM GA 285, 1400 ml pěny)

Vz.č.	Tenzid (%)	Póry D <sub>50</sub> $(\mu m)$	$\begin{array}{c} \mathrm{OH}_{v\circ pal} \\ \mathrm{(kg}\cdot\mathrm{m}^{-3}) \end{array}$	$\begin{array}{c} \operatorname{PTl}_{v \circ pal} \\ (\mathrm{MPa}) \end{array}$	Smrštění $(\%_{sušení})$	Smršť. $(\%_{v \circ pal})$
1.1	0	-	1519	17,0	6	17
1.2	1	98	738	$11,\!3$	5	18
1.3	2	113	524	4,8	4	17
1.4	5	127	417	$^{4,1}$	4	17
1.5	10	132	342	$^{3,8}$	4	16
1.6	20	136	389	4,9	3	15

Tab. 4.3: Vliv přídavku FOAM GA 285 na vlastnosti ŽB na bázi kaolinu

Tab. 4.4: Množství vodné pěny

Vzorek č.	1.7	1.8	1.9	1.10	1.11	1.12
Pěna (ml)	0	200	400	600	1000	1400
OH (kg $\cdot$ m <sup>-3</sup> )	1519	836	586	411	280	233
Póry D <sub>50</sub> ( $\mu$ m)	-	97	111	127	161	196
PTl (MPa)	17,0	$10,\!9$	$^{6,5}$	$^{4,5}$	$1,\!9$	$0,\!9$
Smrštění (%)	17	17	17	17	18	19

čistého kaolinu vytváří částečně otevřenou kulovou porozitu s dostatkem materiálu v krčcích pórů. Střední velikost pórů je 127  $\mu$ m. V případě obsahu pěny 1400 ml je patrný již značný nedostatek materiálu, který způsobuje vznik zcela otevřené porozity a velmi tenkých krčků spojujících jednotlivé póry. Průměrná velikost pórů je 196  $\mu$ m. Výsledkem je značný pokles PTl mezi přídavkem pěny 1000 a 1400 ml. Pokud má mít výsledný žárobeton, který bude obsahovat ostřivo PTl > 1 MPa je nutné, aby čistá pěna měla dostatečnou pevnsotní rezervu. Objem pěny 600 ml je optimální z hlediska struktury, velikosti porozity a dostatečné PTl pro přídavky ostřiv.

# 4.5 Mullitový ŽB lehčený SCHM

Tento typ in-situ vylehčování spočívá v přídavku tenzidu do surové žárobetonové suspenze. Během intenzivního míchání se do suspenze vhání vzduch, který vlivem tenzidu vytváří póry a žárobeton vylehčí. Pro tento typ vylehčování je přímo navržený tenzid SCHM.

Tenzid byl testován na vylehčování kaolinové suspenze o složení 4.2, kde nahradil vodnou pěnu. Během laboratorních testů bylo dosaženo tímto typem vylehčování nejnižší OH 750 kg  $\cdot$  m<sup>-3</sup>. Tato OH byla dosažena po 30 min míchání a použití

šlehací metly jako míchadla. Tento tenzid a metoda má na kaolin velmi nízkou účinnost vylehčování, proto nebyla dále studována.

Použití tenzidu bylo testováno na receptuře standardního ŽB. Matrix je založen na křemičitém úletu, reaktivních  $Al_2O_3$ . Ostřivo obsahovalo frakci 0-1 mm. Tento typ žárobetonu je dále v práci označován jako mullitový.

#### 4.5.1 Koncentrační závislost SCHM

Tenzid SCHM byl testován v koncentrační řadě od 0-1 %. Na obrázku (Obr.4.9) je vynesena závislost OH a tepelné vodivosti na koncentraci tenzidu SCHM. Objemová hmotnost s rostoucím přídavkem exponenciálně klesá. Od přídavku 0,25 % SCHM nedochází k výraznému poklesu OH. Tato koncentrace SCHM byla zvolena jako optimální pro další experimenty. Tepelná vodivost byla měřena za pokojové teploty. Bylo zjištěno, že dochází přibližně k jejímu lineárnímu poklesu s rostoucí přídavkem tenzidu SCHM.

Podobný trend OH pozoroval Deng u mullitové porézní keramiky. V závislosti na koncentraci tenzidu (0,025–1,2% triethanolamin lauryl sulfátu) docházelo k exponenciálnímu poklesu OH do koncentrace tenzidu 1 %. Při této koncentraci bylo dosaženo OH 500 kg·m<sup>-3</sup>, vyšší přídavky tenzidu již OH nesnížily. Shoduje se také lineární nárůst střední velikosti pórů (60–325  $\mu$ m) s rostoucí koncentrací tenzidu. [?]

Závislost PTl a PTO je uvedena na obrázku (Obr.4.10). Obě veličiny vykazují exponenciální pokles v závislosti na přídavku SCHM. Zásadní je snížení obou pevností mezi hutným a nejméně vylehčeným materiálem. Pevnosti v tlaku nad 1 MPa nedosahuje pouze vzorek s 1 % SCHM. Důvodem, proč má tento typ žárobetonu výrazně nižší PTl při dané OH než žárobeton, je otevřená porozita.

Na základě vlivu přídavku SCHM na OH a PTl byla stanovena optimální hodnota koncentrace na 0,25 %. Při tomto přídavku dochází k nejlepšímu poměru mezi spotřebou tenzidu, objemovou hmotností, mechanickými vlastnostmi a zároveň nedochází k nadměrnému zvětšování pórů.

#### 4.5.2 Vliv doby vylehčování

Testování délky vylehčování (míchání) bylo testováno na vzorku s obsahem SCHM 0,25 %v rozsahu $0{-}30$ min.

Vliv doby míchání na OH a tepelné vodivosti je zobrazen na obrázku (Obr.4.11). Tepelná vodivost s délkou vylehčování lineárně klesá. Vzorek po 30 min vylehčování obsahoval velké a otevřené póry, které znemožnily danou metodikou změřit tepelnou vodivost. Ovšem pro OH stejný trend jako v případě koncentrační řady neplatí. Při



Obr. 4.9: Vliv různých koncentrací SCHM na OH a tepelnou vodivost ŽB



Obr. 4.10: Vliv různých koncentrací SCHM na PTl a PTO žárobetonu

vyřazení hodnoty OH pro hutný vzorek můžeme konstatovat, že s dobou míchání OH klesá exponenciálně.

Závislost PTO a PTl na délce vylehčování je uvedena na obrázku (Obr.4.12). Trend je velmi podobný jako v případě OH. Při vyřazení hodnot pro hutný vzorek dochází k exponenciálnímu poklesu obou pevností. Hodnoty pro vzorky po 30 min vylehčování nejsou uvedeny, protože byly nižší než byla mez detekce přístroje.

Vzorky vylehčované déle než 10 min nedosahovaly PTl 1 MPa vlivem přepěnění a přerušením krčků mezi póry. Narozdíl od přepěněných vzorků (vysokou dávkou tenzidu nebo délkou vylehčování) obsahuje porozitu o menší střední velikosti pórů a výrazně méně přerušených krčků mezi póry. Nicméně i tento vzorek obsahuje velké množství otevřené porozity. Zkracující se délka vylehčovaní zvyšuje OH vytváří uzavřenější a menší porozitu. Závislost střední velikosti pórů je zobrazena v grafu (Obr.4.12). Délka vylehčování má za následek exponenciální nárůst velikosti porozity. Po 30 min vylehčování dosahovaly póry velikosti 427  $\mu$ m a způsobily neměřitelné pevnosti.

Shrnutím kapitoly 4.5 můžeme konstatovat, že optimální obsah tenzidu SCHM je 0,25 % a doba vylehčování je 10 min. Do této koncentrace tenzidu a doby vylehčování dosahuje střední velikost pórů hodnoty 230  $\mu$ m. Zvýšením koncentrace tenzidu a doby vylehčování dochází ke zvyšování velikosti pórů a destrukci krčků mezi póry. Výsledkem je ztráta mechanické pevnosti žárobetonu.

# 4.6 Kombinace kaolinového a mullitového žárobetonu

Na základě výsledků získaných v předchozích kapitolách bylo zjištěno, že kaolinová pěna stabilizuje vylehčený žárobeton a uzavírá porozitu. Nicméně bylo pozorováno, že během vmíchávání pěny do hutné žárobetonové suspenze dochází k výrazné destrukci pěny v počátcích vmíchávání. Problém destrukce částečně spočíval v nízkém obsahu kaolinu ve vodné pěně. Na základě těchto poznatků byla připravena série vzorků in-situ vylehčeného žárobetonu (kapitola.4.5), který byl dodatečně vylehčen kaolinovým žárobetonem (kapitola.4.4). Parametry připravené série vzorků jsou uvedeny na obrázcích (Obr.4.13) a (Obr.4.14). Smrštění má s obsahem kaolinového ŽB lineární nárůst a OH lineární pokles. Lineární pokles vykazuje i stření velikost pórů. Můžeme tedy konstatovat, že se jedná pouze o sčítání vlastností a nedochází k synergyckému jevu, který se očekával v případě urychlení hydratace kaolinem. Ten měl zamezit efektu stárnutí pěny. Pevnost v tlaku a tahu za ohybu vykazuje s obsahem kaolinového ŽB nárůst. Nicméně mezi 10-40% je tento nárůst výrazně pomalejší než mezi 0-10 a 40-50%.



Obr. 4.11: Vliv délky vylehčování ŽB na jeho OH a tepelnou vodivost



Obr. 4.12: Vliv délky vylehčování ŽB na jeho PTl a PTO



Obr. 4.13: Vliv přídavku BASF kaolinové pěny na OH a smrštění žárobetonu



Obr. 4.14: Vliv přídavku BASF kaolinové pěny na OH a smrštění žárobetonu

# 5 ZÁVĚR

Motivací této práce bylo nalezení vhodné metody vylehčování žárovzdorného materiálu, která nevyžadovala speciální chemikálie, metody a zařízení. Úvahou byla zvolena technika napěňování tenzidem. Narozdíl od technik využívající vyhořívací látky nebo lehčiva jako perlit, není třeba skladovat velké objemy surovin a lze na napěňování pohlížet jako na metodu, která využívá nakonec jako lehčivo všude přítomný vzduch. V dostupné literatuře je tato metoda používána především pro přípravu pokročilé porézní keramiky. Ovšem fixace je prováděna pomocí škrobů za zvýšené teploty. Tato technologie je pro průmyslové využití žárobetonů nevhodná a proto v této práci byl pro fixaci pěnové struktury použit hlinitanový cement.

Experimentální část práce je zaměřena na popis stability vodné pěny připravené z vodného roztoku tenzidu, vlivu jednotlivých složek celkového žárobetonu na hydrataci hlinitanového cementu a nakonec na přípravu samotných žárobetonů a popis jejich vlastností. Nejprve byl sledován vliv koncentrace tenzidu na stabilitu připravené pěny. Kde bylo pozorováno, že pěna připravená z roztoku tenzidu SCHM je výrazně stabilnější než pěna připravená pomocí tenzidu FOAM GA 285. Stabilita čisté vodné pěny byla obecně nejvyšší při nízkých koncentracích tenzidů. Byla testována stabilizace vodných pěn pomocí polymerních roztoků a kationaktivního tenzidu. Nejefektivnější stabilizaci vykazovala karboxymethylcelulóza a kationaktivní tenzid CTAB. Nicméně se ukázalo, že vysoký stabilizační účinek pěny těchto látek je vykoupen výrazným ovlivněním důležitých parametrů jako je hydratace nebo reologie. Na základě výsledků byl jako optimální stabilizátor zvolen 0,1 % roztok CMC. Vyšší přídavky CMC stabilitu pěny zvýšily, ale výrazně zpomalili hydrataci CAC.

Ovlivnění hydratace bylo sledováno na CAC Secar 71, který je pro svůj obsah ~70 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> určen pro použití v žárovzdorných aplikacích. Tenzidy obecně hydrataci CAC urychlují (FOAM GA 285 více než SCHM) bez zásadního vlivu na kvantitativní průběh hydratace. Karboxymethylcelulosa výrazně retarduje hydrataci CAC. Hlavně na základě kalorimetrie byl vybrán optimální obsah CMC na 0,1 %. Nicméně se ukázalo, že pokud je v systému přítomen i tenzid, tak je efekt zpomalení hydratace mnohem výraznější. Při obsahu 0,1 % CMC došlo k prodloužení indukční periody na dvojnásobek a zpomalení je výraznější než stabilizační účinek. Stabilizátor CTAB hydrataci CAC téměř neovlivnil, nicméně se ukázalo, že vysoká stabilita spojená s vysokou tloušťkou vodného filmu je spojena s rapidním poklesem tokových vlastností a vylehčený žárobeton nelze považovat za litý. Ovlivnění hydratace "filler efektem" bylo pozorováno u kaolinu, metakaolinu, reaktivních alumin a zlomu. Míra ovlivnění (urychlení) byla závislá na velikosti a struktuře povrchu částic příměsi. Nejvýraznější ovlivnění bylo pozorováno v případě kaolinu, kdy při jeho obsahu 80 % došlo k vymizení indukční periody. Nejmenší vliv na hydrataci měl zlom 0−1. Zásadní vliv na hydrataci CAC měla mikrosilika, která při obsahu  $\geq 80 \%$  způsobila změnu ve tvorbě hydratačních produktů z jednoho do dvou kroků. Na základě XRD analýzy bylo zjištěno, že nejprve dochází k tvorbě krystalické fáze C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> dle zjištění TG – DTA analýzy rozpouští za vzniku C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub>. Tím, že se mikrosilika účastní hydratace CAC vzniká víc hydratačních produktů, které byly potvrzeny DTA analýzou a přispívají k vyšším manipulativním pevnostem.

Z literatury bylo zjištěno, že kaolin v přítomnosti tenzidu má schopnost rozvolnění aglomerátů, které se vlivem jeho hydrofilního povrchu uspořádají do vodného filmu pěny. Bighamovské chování kaolinové pěny neumožňuje kaolin bez ztekucení odlévat. Ovšem ztekucený kaolin vytváří otevřené póry. Pomocí analýz bylo zjištěno, že pro kaolinový ŽB je optimální obsah CAC 10 % a 600 ml pěny připravené z roztoku tenzidu FOAM GA 285. Tento žárobeton dosahoval po výpalu OH 417 kg·m<sup>-3</sup>, PTl 4,1 MPa, střední velikosti pórů 127  $\mu$ m a smrštění po výpalu 17 %. Výrazné smrštění způsobovalo tvorbu trhlin po výpalu. Smrštění bylo eliminováno nahrazením části kaolinu složkami s nižším smrštěním během výpalu.

Dále bylo testováno in-situ vylehčování žárobetonové suspenze intenzivním mícháním s pomocí tenzidu SCHM. Výsledky říkají, že optimální množství tenzidu (vztažené na suchou složku) je 0,25 % a doba míchání 10 min. Tato technika vytváří žárobeton s otevřenou porozitou s OH 700 kg·m<sup>-3</sup>, PTl 2,8 MPa, střední velikosti pórů 230  $\mu$ m a smrštěním 1 %. Nižší OH než 700 kg·m<sup>-3</sup> jsou spojeny s poklesem PTl a nárůstem otevřené porozity, kdy dochází výraznému ztenčení nebo až k destrukci krčků mezi bublinami. Tento problém byl řešen myšlenkou kombinace lehčení in-situ a kaolinovým žárobetonem.

Bylo otestováno několik typů dávkování kaolinu. Jako nejvhodnější byl zvolen přídavek kaolinového žárobetonu navrženého v kapitole 4.4 do in-situ vylehčeného mullitového žárobetonu. Cement, který měl obsahovat kaolinový žárobeton byl součástí mullitového žárobetonu, aby kaolin neurychloval hydrataci CAC během míchání. Výsledkem byl žárobeton, který byl kombinací vlastností kaolinového a mullitového žárobetonu. Nicméně, nebyl pozorován očekávaný synergický vliv kaolinu na střední velikost pórů výsledného žárobetonu, ale rozdíl střední velikosti pórů se v závislosti na výšce sloupce žárobetonu snižoval. Při 20% obsahu kaolinu ve formě kaolinového žárobetonu se podařilo připravit ŽB o OH 517 kg·m<sup>-3</sup> o střední velikosti pórů 200  $\mu$ m, PTl 2,2 MPa a smrštění 4 %.

Závěrem lze konstatovat, že metoda napěňování je vhodná pro přípravu litých izolačních žárobetonů. Ovšem pro dosažení optimálních parametrů bylo nezbytné zkombinovat dva dílčí žárobetony, typy napěňování a využít pozitivní vlastnosti jednoho, aby vykompenzoval negativní vlastnosti druhého a tím bylo umožněno jeho možné použití v průmyslové sféře.

### LITERATURA

- [1] HLAVÁČ, J.: Základy technologie silikátů, SNTL, 1988, 516 s. ISBN 04-816-88
- [2] EDITED BY CHARLES A. SCHACHT.: Refractories handbook. New York: Marcel Dekker, 2004. ISBN 02-030-2632-2.
- [3] SCHEFFLER M. a P. COLOMBO.: Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications, Wiley-VCH, 2005, 670 s. ISBN 978-3-527-60670-2
- [4] PEŠEK J., P. FAJTR a J. HAMÁČEK.: Žárobetony na bázi SiC s vazbou sol-gel, jejich odolnost vůči korozi struskou z komunálního odpadu
- [5] GUNGOR A., O. CELIKCIOGLU a S. SAHIN.: The physical and mechanical properties of alumina-based ultralow cement castable refractories. *Ceramics International.* 2012, roč. 38, č. 5, s. 4189-4194
- [6] PINTO D. G., A. P. SILVA, A. M. SEGADAES, T. C. DEVEZAS a D.S. SMITH.: Thermomechanical evaluation of self-flowing refractory castables with and without the addition of aluminate cement. *Ceramics International*. 2012, 38(4), 3483-3488
- [7] NEWMAN J. a B.S. CHOO.: Advanced concrete technology: Processes, Elsevier, 2003. ISBN 0-7506-5105-9
- [8] GOGTAS C., H. F. LOPEZ, K. SOBOLEV, H.R. REZAIE a V.C. PANDOL-FELLI.: Effect of nano-YSZ and nano-ZrO<sub>2</sub> additions on the strength and toughness behavior of self-flowing alumina castables. *Ceramics International*. 2016, 42(1), 1847-1855
- [9] ZHOU X., K. SANKARANARAYANANE a M. RIGAUD.: Design of bauxitebased low-cement pumpable castables: a rheological approach. *Ceramics International.* 2004, 30(1), 47-55
- [10] MANGABHAI, R.J.: Calcium aluminate cements, Cambridge: University Press, 1990. ISBN 0-419-15200-8.
- [11] AÏTCIN, P.C.: Vysokohodnotný beton. 1. české vyd. Praha: CKAIT, 2005, 320
  s. Betonové stavitelství. ISBN 80-867-6939-9.
- [12] GEORGE C.M.: Aspects of calcium aluminate cement hydration, in: Refractories Symposium, *The American Ceramic Society*, St. Louis, 1994, pp. 1–21.

- [13] Strontium aluminate: cement fundamentals, manufacturing, hydration, setting behaviour and applications. 1st ed. Editor Petr Ptáček. Rijeka: In Tech, 2014, 342 s. ISBN 978-953-51-1591-5.
- [14] VAIDYA S.D., N.V THAKKAR a Michel RIGAUD.: Effect of temperature, pH and ageing time on hydration of rho alumina by studying phase composition and surface properties of transition alumina obtained after thermal dehydration: a rheological approach. *Materials Letters.* 2001, 51(4), 295-300
- [15] CARDOSO F.A., M.D.M. INNOCENTINI, M.F.S. MIRANDA, F.A.O. VA-LENZUELA a V.C. PANDOLFELLI.: Drying behavior of hydratable aluminabonded refractory castables. *Journal of the European Ceramic Society.* 2004, roč. 24, č. 5, s. 797-802. ISSN 09552219
- [16] MYHRE B. a B. SANDBERG.: The Use of Microsilica in Refractory Castables.
- [17] GÜREL S.B. a A. ALTUN.: Reactive alumina production for the refractory industry. *Powder Technology*. 2009, vol. 196, issue 2, s. 115-121
- [18] ROTELLA M. a G.S. MARILLA.: Perlite-Volcanic Glass Occurrence, British Columbia. British Columbia Geological Survey. 10 s.
- [19] BENK A. a A COBAN.: Possibility of producing lightweight, heat insulating bricks from pumice and H<sub>3</sub>PO<sup>4</sup> or NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>hardened molasses binder. *Ceramics International.* 2012, vol. 38, issue 3, s. 2283-2293
- [20] CHANDRA S. a L. BERNTSSON.: Lightweight aggregate concrete: science, technology. and applications. Norwich, N.J.: Noyes Publications. c2003, xx, 430 p. ISBN 08-155-1486-7.
- [21] Surovinové zdroje české republiky nerostné suroviny. Česká geologická služba. 2004.
- [22] KIMURA S., K. KIMURA, H. KAMIYA a M. HORIO.: A novel fluidized bed process to produce fine-grade artificial lightweight aggregates. *Powder Technology.* 2004, roč. 146, 1-2, s. 111-120.
- [23] NEVŘIVOVÁ L.: Cenosféry, nová možnost lehčení žárovzdorných materiálů. 6 s
- [24] PEŠEK J. a A. HUBKOVÁ.: Korundová izolační hmota a způsob její přípravy [patent]. Autorský vynález, 205938. Uděleno 12 05 1979.

- [25] VIVALDINI D.O., V.R. SALVINI, A.P. LUZ a V.C. PANDOLFELLI.: Road maps for processing foams containing particles. *Ceramics International*. 2013, 39(6), 6153-6163
- [26] PRUTH R.J.: Foam and foaming. New York: Wiley, c2002, s. 23-43. ISBN 0471490830
- [27] LAZIDIS A., R.D. HANCOCKS, F. SPYROPOULOS, M. KREUß, R. BERRO-CAL a I.T. NORTON.: Whey protein fluid gels for the stabilisation of foams: Effects of Surfactant Type and Polymer Charge. *Food Hydrocolloids*. 2016, 53(11), 209-217
- [28] GOCHEV G., I. RETZLAFF, D. EXEROWA, R. MILLER, R. BERROCAL a I.T. NORTON.: Electrostatic stabilization of foam films from β-lactoglobulin solutions: Effects of Surfactant Type and Polymer Charge. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2014, 460(11), 272-279
- [29] LI H., A. P. LE BRUN, D. AGYEI, W. SHEN, A. P. J. MIDDELBERG a L. HE.: Stabilizing and destabilizing protein surfactant-based foams in the presence of a chemical surfactant: Effect of adsorption kinetics. *Journal of Colloid and Interface Sciencen.* 2016, 462(11), 56-63
- [30] GONZENBACH U.T., A.R. STUDART, E. TERVOORT a L.J. GAUCKLER.: Ultrastable Particle-Stabilized Foams. Angewandte Chemie International Edition. 2006-05-19, roč. 45, č. 21, s. 3526-3530
- [31] MURRAY B.S.: Stabilization of bubbles and foams. Current Opinion in Colloid. 2007, vol. 12, 4-5, s. 232-241
- [32] PETKOVA R., S. TCHOLAKOVA a N. D. DENKOV.: Foaming and Foam Stability for Mixed Polymer–Surfactant Solutions: Effects of Surfactant Type and Polymer Charge. *Langmuir.* 2012, 28(11), 4996-5009
- [33] PTÁČEK Petr.: Praktikum z preparativních a testovacích metod II.: soubor návodů pro laboratorní cvičení ze zkušebních metod keramických materiálů a surovin používaných v jejich výrobě. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. ISBN 978-80-214-4435-5.
- [34] SOLNÝ T., P. KOSÁR, L. KALINA.: Surface Treatment of Concrete Roof Tiles, Advanced Materials Research, Vol. 1000, pp. 261-264, 2014
- [35] TAM AIR Microcalorimeter. *TA Instruments*. 2016. Dostupné z: http://www.tainstruments.cz/main.aspx?id=217&n=1&siteid=11

- [36] NOVOTNÝ R., J. MÁSILKO, F. ŠOUKAL.: AdMix ampule. AdMix ampule izotermického kalorimetru TAMAir. Fakulta chemická VUT v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno. (funkční vzorek)
- [37] WADSO L.: Study of cement hydration by isothermal calorimetry. Building Materials, 2007, 1-3
- [38] BOURRET J., A. MICHOT, N. TESSIER-DOYEN, et al.: Thermal Conductivity of Very Porous Kaolin-Based Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society.* 2014, 97(3), 938-944
- [39] KALANČNIK G., J. MEDVED, P. MRVAR.: Differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) as a method of material investigation. RMZ – Materials and Geoenvironment. 2010, vol. 57, No. 1, s. 127–142
- [40] HEERSCHAP S., J. N. MARAFINO, K. MCKENNA, K. L. CARAN a K. FEI-TOSA.: Foams stabilized by tricationic amphiphilic surfactants: From coreflood experiments to implicit-texture foam-model parameters. *Colloids and Surfaces* A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2015, 487(1-2), 190-197
- [41] JONES S.A., G. LASKARIS, S. VINCENT-BONNIEU, R. FARAJZADEH a W.R. ROSSEN.: Effect of surfactant concentration on foam: From coreflood experiments to implicit-texture foam-model parameters. *Journal of Industrial* and Engineering Chemistry. 2016, 49(1-2)
- [42] OUYANG X., Y. GUO a X. QIU.: The feasibility of synthetic surfactant as an air entraining agent for the cement matrix. *Construction and Building Materi*als. 2008, 22(8), 1774-1779
- [43] BORIS R., V. ANTONOVIČ, J. KERIENE, R. STONYS a V. PAVLOVIĆ.: The effect of carbon fiber additive on early hydration of calcium aluminate cement. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2012, 110(1)
- [44] PUERTA-FALLA G., A. KUMAR, L. GOMEZ-ZAMORANO, et al.: The influence of filler type and surface area on the hydration rates of calcium aluminate cement. *Construction and Building Materials*. 2015, 96(7), 657-665
- [45] RIVAS M. J. M., X. TURRILLAS, A.H. DE AZA a P. PENA.: Calcium aluminates hydration in presence of amorphous SiO<sub>2</sub> at temperatures below 90°C. *Journal of Solid State Chemistry*. 2006, 179(10), 2988-2997

# CURRICULUM VITAE

Jméno a příjmení:	Radoslav Novotný
Adresa:	Jabloňov 16, 59401 Velké Meziříčí
Telefon:	737636142
E-mail:	x cnovotny 2@ fch.vutbr.cz
Narození:	5.3.1988 v Třebíči

### Dosažené vzdělání

Fakulta chemická VUT v Brně, magisterský navazující studijní program Chemie, technologie a vlastnosti materiálů zakončený státní zkouškou a titulem Ing.

### Pracovní zkušenosti

- 11/2012 nyní Fakulta chemická VUT v Brně, Centrum materiálového výzkumu, vědecký pracovník, obsluha izotermického kalorimetru TAM<sub>AIR</sub> a měření tepelné vodivosti C-therm TCi
- 06/2011-10/2012Česká pošta, pracovník poštovní přepravy

### Další informace

Jazykové znalosti	Angličtina: aktivně					
	Němčina: základy					
Práce na PC	Windows, Linux, MS Office, ${\rm I\!AT}_{\rm E}\!{\rm X}$					
Ostatní	Řidičský průkaz sk. B					
Zájmy	Cyklistika, kosmonautika, analogová fotografie					

### Činnosti v rámci doktorského studia

#### Pedagogická

- Praktikum z anorganické chemie I
- Praktikum z anorganické chemie II
- Cvičení z anorganické chemie I

### Publikační

- OPRAVIL, T.; PTÁČEK, P.; BARTONÍČKOVÁ, E.; NOVOTNÝ, R. Intenzifikace procesu mletí betaglukanu. Brno: CMV FCH VUT, 2014. s. 1-53.
- BOHÁČ, M.; PALOU, M.; NOVOTNÝ, R.; FRAJKOROVÁ, F. Vliv teploty na hydrataci ternárního systému: cement-metakaolin- struska. In 36. Mezinárodní slovenský a český kalorimetrický semináž. 1. Universita Pardubice: 2014. s. 89-92. ISBN: 978-80-7395-784- 1.
- BEDNÁREK, J.; ŠOUKAL, F.; NOVOTNÝ, R.; LANG, K. The Application of Air- Entraining Admixtures for the Development of Heat Insulating Moulded Refractory Concretes. Brno: 2014. s. 51-51. ISBN: 978-80-214-5077- 6.
- ŠVEC, J.; NOVOTNÝ, R.; PTÁČEK, P.; LANG, K. Preparation of Insulating Refractory Based on Chemical Foaming. Sborník abstraktů Chemie je život - studentská konference. VUT Brno Fakulta chemická, 2014. s. 99-99. ISBN: 978-80-214-5077- 6.
- NOVOTNÝ, R.; ŠOUKAL, F.; TVRDÍK, L.; LANG, K. Vývoj a možnosti výroby litých žárovzdorných materiálů. In Zborník referátov. 2014. s. 29-35. ISBN: 978-80-553-1673- 4.
- MÁSILKO, J.; BARTONÍCKOVÁ, E.; NOVOTNÝ, R. Modified MDF Composites Intended for the Refractory Application. Advanced Materials Research, 2014, roč. 2014, č. 1000, s. 114-117. ISSN: 1022-6680.
- BEDNÁREK, J.; ŠOUKAL, F.; NOVOTNÝ, R.; LANG, K. The Application of Air- Entraining Admixtures for the Development of Heat Insulating Moulded Refractory Concretes. Advanced Materials Research, 2014, roč. 2014, č. 1000, s. 141-144. ISSN: 1022-6680.
- PTÁČEK, P.; ŠOUKAL, F.; OPRAVIL, T.; BARTONÍČKOVÁ, E.; ZMRZLÝ, M.; NOVOTNÝ, R. Synthesis, hydration and thermal stability of hydrates in strontium- aluminate cement. Ceramics International, 2014, roč. 40, č. 7, s. 9971-9979. ISSN: 0272- 8842.
- KOPLÍK, J.; NOVOTNÝ, R.; TOMALA, L. Hydration of Calcium Aluminate Phases at Different Temperatures. Advanced Materials Research, 2014, roč. 2014, č. 1000, s. 24-27. ISSN: 1022- 6680.
- PTÁČEK, P.; TVRDÍK, L.; LANG, K.; OPRAVIL, T.; ŠOUKAL, F.; NO-VOTNÝ, R. Preparation and properties of nanostructured ceramic foam from kaolinite. POWDER TECHNOLOGY, 2014, roč. 2014, č. 253, s. 29-34. ISSN: 0032-5910.

- BOHÁČ, M.; PALOU, M.; NOVOTNÝ, R.; MÁSILKO, J.; VŠIANSKÝ, D.; STANĚK, T. Investigation on early hydration of ternary Portland cementblast-furnace slag- metakaolin blends. Construction and building materials, 2014, roč. 2014, č. 64, s. 333-341. ISSN: 0950- 0618.
- OPRAVIL, T.; BARTONÍČKOVÁ, E.; NOVOTNÝ, R. Optimalizace procesu sušení fytomasy. Brno: CMV FCH VUT, 2015. s. 1-16.
- BOHÁČ, M.; NOVOTNÝ, R.; FRAJKOROVÁ, F.; YADAV, R.; OPRAVIL, T.; PALOU, M. Properties of Cement Pastes with different Particle Size Fractions of Metakaolin. World Academy of Science, engeneering and Technology, 2015. s. 538-542.
- BOHÁČ, M.; NOVOTNÝ, R.; MÁSILKO, J.; OPRAVIL, T.; ŠOUKAL, F.; YADAV, R.; PALOU, M. Hydration of Synthetized Clinker Phases C3S and C3A with Metakaolin in Isothermal Conditions. Advanced Materials Research, (online), 2015, roč. 2015, č. 1124, s. 23-30. ISSN: 1662- 8985.
- BÍLEK Jr., V.; KALINA, L.; KOPLÍK, J.; NOVOTNÝ, R.; HAJDÚCHOVÁ, M.; OPRAVIL, T. Influence of Chemical Admixtures on Properties of Alkali-Activated Slag- Based Mortars. AMR - Advanced Materials Research, 2015, roč. 2015, č. 1124, s. 37-42. ISSN: 1662- 8985.
- BÍLEK Jr., V.; KALINA, L.; KOPLÍK, J.; HAJDÚCHOVÁ, M.; NOVOTNÝ, R. Effect of Fly Ash and Shrinkage Reducing Additives on Properties of Alkali Activated Slag Based Mortars. 23rd INTERNATIONAL CONFERENCE ON MATERIALS AND TECHNOLOGY: Program and Book of Abstracts. Ljubljana, Lepi pot 11, Ljubljana, Slovenija: Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, 2015. s. 60-60. ISBN: 978-961-92518-8- 1.
- ŠOUKAL, F.; LANG, K.; TVRDÍK, L.; NOVOTNÝ, R. Lité izolační žárovzdorné materiály. In Hutní keramika 2015. AMOS repro s.r.o. Ostrava: Tanger s.r.o., 2015. s. 19-24. ISBN: 978-80-87294-60-4.
- BARTONÍČKOVÁ, E.; PTÁČEK, P.; OPRAVIL, T.; ŠOUKAL, F.; MÁSILKO, J.; NOVOTNÝ, R.; ŠVEC, J.; HAVLICA, J. Mullite- based refractories fabricated by foam casting. Ceramics International, 2015, roč. 41, č. 10, s. 14116-14123. ISSN: 0272- 8842.
- BÍLEK, V.; KALINA, L.; NOVOTNÝ, R.; TKACZ, J.; PAŘÍZEK, L. Some Issues of Shrinkage-Reducing Admixtures Application in Alkali- Activated Slag Systems. Materials, 2016, roč. 9, č. 6, s. 1-12. ISSN: 1996-1944.
- PALOU, M.; KUZIELOVA, E.; ŽEMLIČKA, M.; BOHÁČ, M.; NOVOTNÝ, R. The effect of curing temperature on the hydration of binary Portland ce-

ment. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, ISSN: 1388-6150.

- BOHÁČ, M.; NOVOTNÝ, R.; TKACZ, J.; MONČEKOVÁ, M.; PALOU, M.; STANĚK, T. The Role of Temperature on Hydration of Binary System of Metakaolin/ Portland Cement. Materials Science Forum, 2016, č. 851, s. 51-56. ISSN: 0255-5476.
- BEDNÁREK, J.; NOVOTNÝ, R.; ŠOUKAL, F.; TVRDÍK, L. The preparation of heat insulating moulded refractories. Materials Science Forum, 2016, roč. 851, č. 851, s. 39-44. ISSN: 0255-5476.
- KALINA, L.; BÍLEK, V.; KOMOSNÁ, K.; NOVOTNÝ, R.; TKACZ, J. Effect of Phosphates on the Hydration Process of Alkali Activated Materials. Materials Science Forum, 2016, roč. 851, č. 2, s. 63-68. ISSN: 0255-5476.
- KALINA, L.; BÍLEK, V.; NOVOTNÝ, R.; MONČEKOVÁ, M.; MÁSILKO, J.; KOPLÍK, J. Effect of Na3PO4 on the Hydration Process of Alkali- Activated Blast Furnace Slag. Materials, 2016, roč. 9, č. 5, s. 395-410. ISSN: 1996-1944.
- BOHÁČ, M.; PALOU, M.; NOVOTNÝ, R.; MÁSILKO, J.; ŠOUKAL, F.; OPRAVIL, T. Influence of temperature on early hydration of Portland cement-metakaolin- slag system. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, s. 1-10. ISSN: 1588-2926.
- PALOU, M.; KUZIELOVA, E.; ŽEMLIČKA, M.; BOHÁČ, M.; NOVOTNÝ, R. Blended cements consisting of Portland cement-slag-silica fume- metakaolin system. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2016, s. 1-10. ISSN: 1588-2926.

### Patenty

- PTÁČEK, P.; OPRAVIL, T.; NOVOTNÝ, R.; ŠOUKAL, F.; Vysoké učení technické v Brně: Způsob výroby a stabilizace kaolinové pěny. 304479, patent. (2014)
- PTÁČEK, P.; BARTONÍČKOVÁ, E.; FRAJKOROVÁ, F.; NOVOTNÝ, R.; OPRAVIL, T.; Vysoké učení technické v Brně, Brno, CZ: Způsob snížení rychlosti tepla uvolňovaného v průběhu hydratace aluminátového cementu přídavkem stroncium aluminátového cementu. 305271, patent. (2015)
- PTÁČEK, P.; OPRAVIL, T.; NOVOTNÝ, R.; ŠOUKAL, F.; MÁSILKO, J.; Vysoké učení technické v Brně, Brno, CZ: Způsob přípravy a použití stroncium yttritého cementu. 305262, patent. (2015)
- PTÁČEK, P.; OPRAVIL, T.; NOVOTNÝ, R.; ŠOUKAL, F.; MÁSILKO, J.; Vysoké učení technické v Brně, Brno, CZ: Způsob přípravy a použití stroncium

samaritého cementu. 305232, patent. (2015)

 PTÁČEK, P.; OPRAVIL, T.; NOVOTNÝ, R.; ŠOUKAL, F.; MÁSILKO, J.; Vysoké učení technické v Brně, Brno, CZ: Alkalicky aktivovaná žáruvzdorná hmota a způsob její přípravy. 305078, patent. (2015)

### Tvůrčí aktivity

- NOVOTNÝ, R.; MÁSILKO, J.; ŠOUKAL, F.: AdMix ampule; AdMix ampule izotermického kalorimetru TAMAir. Fakulta chemická VUT v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno. (funkční vzorek)
- NOVOTNÝ, R.; OPRAVIL, T.; ŠVEC, J.: Plynotěsná míchačka; Plynotěsná průplachová míchačka. Fakulta chemická VUT v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno. (funkční vzorek)
- NOVOTNÝ, R.; PTÁČEK, P.; ŠOUKAL, F.; MÁSILKO, J.: Poloprovozní pěnogenerátor; Poloprovozní pěnogenerátor pro přípravu litých tepelně izoačních žárobetonů. Fakulta chemická VUT v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno. (funkční vzorek)
- PTÁČEK, P.; OPRAVIL, T.; ŠOUKAL, F.; MÁSILKO, J.; NOVOTNÝ, R.: SrA cement; Stroncium aluminátový cement. Laboratoř 2030. (funkční vzorek)
- PTÁČEK, P.; OPRAVIL, T.; ŠOUKAL, F.; NOVOTNÝ, R.: Tyče; Technologie čištění válců nístěje v pecním kanálu průběžných pecí. TDK, Epcos, s.r.o. Feritová 1, 7815 Šumperk, CZ. (ověřená technologie)
- ŠOUKAL, F.; PTÁČEK, P.; HAVLICA, J.; NOVOTNÝ, R.; LANG, K.; TVR-DÍK, L.: OT izolační žárobetony; Technologie výroby litých izolačních žárovzdorných materiálů napěňovacím přípravkem. P-D Refractories CZ a.s., Nádražní 218, 679 63 Velké Opatovice. (ověřená technologie)
- KALINA, L.; BÍLEK, V.; KOPLÍK, J.; NOVOTNÝ, R.; HAJDÚCHOVÁ, M.; OPRAVIL, T.: ZD-AA- PS; Zatravňovací dlažba z alkalicky aktivovaného strusko- popílkového betonu. Fakulta chemická VUT v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno. (funkční vzorek)
- ŠOUKAL, F.; PTÁČEK, P.; NOVOTNÝ, R.; LANG, K.; TVRDÍK, L.: izolační žárobeton A35- 800; Izolační litý žárovzdorný materiál jakosti A35. P-D Refractories CZ a.s. Nádražní 218, 679 63 Velké Opatovice. (funkční vzorek)
- ŠOUKAL, F.; PTÁČEK, P.; NOVOTNÝ, R.; LANG, K.; TVRDÍK, L.: izolační žárobeton A45- 800; Izolační litý žárovzdorný materiál jakosti A45. P-D Refractories CZ a.s. Nádražní 218, 679 63 Velké Opatovice. (funkční vzorek)

- ŠOUKAL, F.; PTÁČEK, P.; NOVOTNÝ, R.; LANG, K.; TVRDÍK, L.: izolační žárobeton A70- 800; Izolační litý žárovzdorný materiál jakosti A70. P-D Refractories CZ a.s. Nádražní 218, 679 63 Velké Opatovice. (funkční vzorek)
- KALINA, L.; BÍLEK, V.; KOPLÍK, J.; NOVOTNÝ, R.; MONČEKOVÁ, M.; OPRAVIL, T.: ZD-AA- SC; Zámková dlažba z alkalicky aktivovaného betonu na bázi vysokopecní strusky a cementářských odprašků. Fakulta chemická VUT v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno. (funkční vzorek)
- KALINA, L.; BÍLEK, V.; KOPLÍK, J.; NOVOTNÝ, R.; MONČEKOVÁ, M.; OPRAVIL, T.: ŽPSV 110/O- AAS; Výroba prvků dělících stěn z alkalicky aktivovaného betonu. ŽPSV a.s., závod Uherský Ostroh, Veselská 911, Uherský Ostroh, 68724. (ověřená technologie)

# ABSTRAKT

Disertační práce je zaměřena na studium výzkum a vývoj litých izolačních žáromateriálů. V poslední době je obecný trend nahrazovat tvarové netvarovými žáromateriály. S rostoucí potřebou po úsporách energií je také nezbytné, aby tyto materiály byly co nejlepšími tepelnými izolanty. Izolační vlastnosti těchto materiálů jsou dosaženy cíleně vnášenou porozitou. Porozitu v materiálu zajišťuje řízené zavádění vzduchu za vzniku napěněného materiálu. Tento proces byl dosažen vmícháváním předem připravené vodné pěny do surového žárobetonu nebo intenzívním mícháním žárobetonové suspenze s obsahem tenzidu. Nicméně pro úspěšnou přípravu vzorků bylo nutné analyzovat chování pěny a hlavně jak ovlivňují složky žárobetonu tuhnutí pojiva, kterým byl hlinitanový cement. Byly připraveny dva typy žárobetonů, kdy jeden byl založen na vylehčování kaolinu vodnou pěnou, kdy se využívalo schopnosti kaolinu rozvolnit svoje agregáty a zformovat se do vodného filmu pěny. Druhý na vylehčování multikomponentního systému in-situ mícháním. Avšak oba žárobetony měly negativní vlastnosti, proto optimálních vlastností žárobetonu bylo dosaženo až jejich kombinací.

## ABSTRACT

Doctoral thesis is focused on the study, research and development of heat insulating moulded refractory materials. The replacement of shaped instead of unshaped refractories is recently and strongly industrially demanded and belongs to ongoing research topics. With the increasing demand of energy savings, the excellent insulation properties are essential. The insulating properties of castables are the result of targeted porosity formation. The porosity is coming from the controlled air intrusion into material resulted to foamed structure. The foaming process was achieved by mixing of separately prepared aqueous foam into raw castable slurry or by in situ foaming of intensively mixed castable slurry with the surfactant additive. Nevertheless, the study of foam behaviour and the influence of additives on binder hydration and setting processes (i.e. calciumaluminate cement) was substantial for successful preparation of the experimental samples. The two types of the experimental samples were prepared. The first one was based on mixing of kaolin slurry with pre-prepared aqueous foam, whereas the de-aglomeration ability of kaolin specie was utilized to water-particle film formation. In situ foaming of multicomponent system is the second one. The both processes brought some negative attributes, so the optimal properties of prepared castables were achieved by their combination.